



Ecole Nationale des Ponts et Chaussées

Ecole doctorale Matériaux - Ouvrages - Durabilité - Environnement - Structures

THÈSE

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées

Spécialité : Structures et matériaux

présentée par

Elsa Sophie Odile BOURGUIGNON

Dessalement de matériaux poreux modèles par la méthode des compresses

Soutenue publiquement le 5 mars 2009

devant le jury composé de

M. Thierry CHAUSSADENT	Examineur
M. Philippe COUSSOT	Directeur de thèse
M. Marc PRAT	Rapporteur
Mme Noushine SHAHIDZADEH-BONN	Examineur
M. Henri VANDAMME	Rapporteur
Mme Véronique VERGÈS-BELMIN	Examineur

First, of course, there's the things you don't know;
Then there's the things you do know but don't understand;
Then there's the things you do understand but which don't matter

A.E. Coppard, *Simple Simon*
The Black Dog and Other Stories, Cape:1923

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance aux personnalités qui ont accepté de faire partie de mon jury de thèse. J'adresse mes remerciements à mes deux rapporteurs, M. Henri Vandamme et M. Marc Prat et aux examinateurs Mme Véronique Vergès-Belmin et M. Thierry Chaussadent.

Je tiens à remercier M. Philippe Coussot, mon directeur de thèse, ses idées et ses remarques ont grandement amélioré ce travail.

Je remercie chaleureusement ma conseillère d'études, Mme Noushine Shahidzadeh-Bonn, pour m'avoir encadrée attentivement, avec patience et convivialité, toute au long de cette thèse, en dépit des centaines de kilomètres qui nous séparaient pendant ces deux dernières années.

Je tiens à remercier toute l'équipe IRM de l'UR Navier sans laquelle une partie importante de ce travail de recherche n'aurait pu voir le jour. François Bertrand a développé la majorité des séquences d'acquisition de données et m'a formée à l'utilisation autonome de l'imageur, Pamela Faure m'a permis de réaliser l'étude sur les temps de relaxation des compresses, enfin, Stéphane Rodts s'est toujours montré très disponible et généreux avec ses connaissances.

Je remercie également Aza Azouni pour son accueil au sein de l'axe poreux du laboratoire, Philippe Vié, pour la fabrication des échantillons poreux modèles, Sabrina Bichon et Ariel Clermont pour l'aide qu'ils m'ont apporté lors de la mise en place des expériences de séchage, Yves Le Floch pour son calme et sa disponibilité face à tout problème informatique et Eric Dias pour sa constante bonne volonté à résoudre tout problème. Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à l'équipe administrative du laboratoire Michelle Valenti, Carmen Sanchez et Délhia Adeline.

Je tiens à remercier toute l'équipe Béton et Composites Cimentaires du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées de Paris pour son accueil, et en particulier, Mickael Thiery, chercheur, Jean Lett et Patrick Belin, techniciens supérieurs, qui ont rendu possible toutes les mesures de gammadensimétrie.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à l'équipe du CERMES de l'UR Navier pour son accueil, et en particulier, Vincenzo De Gennaro, chercheur, qui m'a guidée sur le terrain des mesures de perméabilité, Emmanuel De Laure, ingénieur d'études et Xavier Boulay, technicien supérieur, pour la mise en place du dispositif expérimental.

Je tiens à remercier Loïc Sorbier de l'Institut Français du Pétrole, site de Lyon, direction physique et analyse, pour l'accueil qu'il m'a réservé au sein de son unité et Nicolas Brodusch, technicien en microscopies, pour le temps qu'il a consacré à l'étude de mes échantillons par cryomicroscopie électronique à balayage.

Je remercie également l'équipe du Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques, Champs-sur-Marne. La partie bibliographique de ce travail n'aurait pu voir le jour sans la remarquable bibliothèque spécialisée en conservation de ce laboratoire. Je tiens aussi à remercier particulièrement Claire Moreau et Ann Bourgès qui ont effectué les analyses par chromatographie ionique.

Enfin, j'adresse mes remerciements au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées pour le financement de l'allocation de recherche qui m'a permis d'accomplir ce travail, ainsi qu'au Ministère de la Culture et de la Communication pour le soutien financier apporté à cette étude.

Résumé

De nombreuses méthodes de traitement ont été développées pour essayer de limiter la détérioration des pierres et autres matériaux de construction traditionnels par les sels. La méthode des compresses a l'avantage d'être applicable in situ et donc utilisable dans le domaine de la conservation du patrimoine architectural. Ce traitement consiste en l'application sur le matériau contaminé par les sels d'une pâte humide appelée compresse. Pendant le dessalement, les sels sont transportés du matériau vers la compresse, puis éliminés du système lorsque celle-ci est retirée.

Bien que les compresses soient utilisées depuis longtemps de manière empirique, les paramètres contrôlant l'efficacité du dessalement ne sont pas encore bien connus. Cette étude cherche mieux comprendre le fonctionnement du dessalement d'un matériau poreux par la méthode des compresses dans le but d'améliorer l'efficacité d'un tel traitement.

Les compresses utilisées, mélanges de kaolin, de cellulose, de granulat (sable ou billes de verre) et d'eau, ont d'abord été caractérisées indépendamment de tout sel et de tout matériau pour comprendre la relation entre leur formulation et leurs propriétés. Des expériences de dessalement ont ensuite été conduites sur des matériaux poreux modèles fabriqués au laboratoire ayant une porosité et une distribution de tailles de pores contrôlées et artificiellement contaminés avec du chlorure de sodium. L'imagerie par résonance magnétique nucléaire a ensuite été utilisée pour étudier de manière non destructive la distribution spatiale de l'eau dans différents systèmes matériau poreux-compresse pendant le dessalement. En fin de séchage, l'efficacité du traitement a été évaluée par la quantification des sels contenus dans la compresse par chromatographie ionique.

Les expériences ont montré que l'efficacité du dessalement est liée au comportement au séchage des systèmes, qui semble dépendre en grande partie de la microstructure du matériau. Le comportement limite dans lequel le matériau poreux sèche quasi-entièrement avant la compresse semble être celui qui conduit à l'efficacité de dessalement la plus élevée.

Mots clés

Dessalement, compresse, sel, chlorure de sodium, matériau poreux modèle, imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM)

Abstract

Numerous treatment methods have been devised to try to limit the deterioration of stone and other traditional building materials by salts. Poulticing has the advantage of being applicable in situ and therefore can be used for the conservation of the built heritage. This treatment consists of the application of a wet adhesive paste, called poultice, to a material contaminated by salts. During desalination, the salts are transported from the material to the poultice and are then eliminated from the system at its removal.

Although poultices have long been used empirically by practitioners, parameters controlling desalination efficiency are not yet well-known. The aim of this study is to better understand how the desalination of a porous material by poulticing works in order to improve the efficiency of such a treatment.

The poultices used, mixes of kaolin, cellulose, aggregates (sand or glass beads) and water, were first characterized independently of any specific stone or salt to investigate the relationship between their formulation and their properties. Desalination experiments were then carried out on laboratory-made model porous materials, with well-controlled porosity and pore-size distribution, artificially contaminated with sodium chloride. Magnetic resonance imaging was used to study non-destructively the spatial distribution of water in different porous material-poultice systems during desalination. At the end of drying, the efficiency of the treatment was evaluated by quantifying the salts contained in the poultice by ion chromatography.

Experiments have shown that desalination efficiency is related to the drying behavior of the systems which, in turn, seems to mainly depend of the microstructure of the material. The limit behavior in which the porous material dries practically entirely before the poultice seems to be the one leading to the greatest desalination efficiency.

Keywords

Desalination, poultice, salt, sodium chloride, model porous material, nuclear magnetic resonance imaging (MRI)

Table des matières

Remerciements	5
Résumé	7
Abstract	8
Table des matières	9
Liste des tableaux	13
Liste des figures	15
Introduction	19
Chapitre 1. Etat de l'art	23
1. Détérioration des matériaux poreux par les sels	24
1.1. Comportement des systèmes sel-eau	24
1.1.1. Dissolution et humidité relative d'équilibre	24
1.1.2. Précipitation et morphologie de croissance des cristaux de sel	27
1.1.3. Hydratation	28
1.1.4. Hygroscopicité	29
1.2. Transport de l'eau et des sels dans les matériaux poreux	30
1.2.1. Transport de l'eau	30
1.2.2. Transport des sels	33
1.3. Mécanismes de détérioration proposés	35
1.3.1. Pression de cristallisation	35
1.3.2. Pression d'hydratation	40
1.3.3. Dilatation thermique différentielle	41
1.3.4. Dilatation hydrique différentielle	41
1.3.5. Synergie entre la présence de sel et d'autres facteurs de détérioration	42
1.3.6. Taille des pores et cristallisation des sels	43
1.3.7. Localisation de la cristallisation des sels dans un matériau poreux	44
1.4. Sels dans les matériaux inorganiques poreux du patrimoine architectural	45
1.4.1. Nature et origine des sels	45
1.4.2. Distribution des sels dans les maçonneries	47
1.4.3. Morphologies d'altération des matériaux par les sels	48
1.4.4. Concentrations de sel provoquant des détériorations	49
2. Dessalement par compresses des matériaux inorganiques poreux du patrimoine architectural	52
2.1. Introduction	52
2.1.1. Méthodes de traitement des sels	52
2.1.2. Principe du dessalement par compresse	53
2.1.3. Compresses de dessalement et compresses de nettoyage	54
2.1.4. Compresses de dessalement traditionnelles et mortiers dessalants	55
2.1.5. Eléments d'un système de dessalement par compresse	56
2.2. Compresses	56
2.2.1. Introduction	56
2.2.2. Compresse mono-composant - composés celluloseux	57
2.2.3. Compresse mono-composant - argiles	59
2.2.4. Autre type de compresse mono-composant	60

2.2.5. Compresse multi-composant	61
2.2.6. Mélanges commerciaux	65
2.2.7. Additifs	66
2.2.8. Evaluation des propriétés des compresses	66
2.3. Substrat	68
2.4. Sels	68
2.5. Procédure de dessalement par compresse	70
2.5.1. Préparation du substrat et la question du mouillage	70
2.5.2. Mise en place de la compresse sur le substrat	72
2.5.3. Environnement pendant le dessalement	74
2.5.4. Nombre et durée des applications	75
2.6. Suivi du dessalement en temps réel	77
2.7. Evaluation de l'efficacité d'un dessalement	78
2.7.1. Méthodes analytiques de quantification des sels	79
2.7.2. Echantillonnage du substrat	79
2.7.3. Echantillonnage de la compresse	80
2.7.4. Critères d'arrêt du dessalement	81
2.7.5. Suivi à long-terme du dessalement	81
2.8. Bilan des expériences de dessalement par compresse	82
2.9. Pistes pour des études futures	83
Chapitre 2. Matériaux utilisés, méthodes de caractérisation et procédures expérimentales	87
1. Matériaux utilisés	87
1.1. Matériau poreux modèle	87
1.2. Solution saline d'imprégnation des échantillons	88
1.3. Compresses de dessalement	90
1.3.1. Constituants des compresses	90
1.3.2. Formulation et fabrication des compresses	96
2. Méthodes de caractérisation et procédures expérimentales	98
2.1. Porosité des échantillons	98
2.1.1. Définitions	98
2.1.2. Gammadensimétrie	99
2.1.3. Porosimétrie à intrusion de mercure	103
2.1.4. Porosité par imbibition à l'eau	104
2.2. Coefficients de montée capillaire (B) et d'absorption capillaire (W)	106
2.2.1. Principe théorique	106
2.2.2. Procédure expérimentale	109
2.3. Imagerie par résonance magnétique nucléaire	110
2.3.1. Principe de mesure	110
2.3.2. Instrumentation	110
2.3.3. Remarques expérimentales	111
2.4. Cryomicroscopie électronique à balayage	112
2.4.1. Principe de mesure	112
2.4.2. Préparation des échantillons	113
2.5. Perméabilité des compresses	114
2.5.1. Principe théorique de mesure	114
2.5.2. Calcul expérimental de la perméabilité intrinsèque	116
2.5.3. Instrumentation et procédure expérimentale	117
2.6. Quantification du sel par titrage volumétrique	119
2.6.1. Principe général des méthodes de titrage	119
2.6.2. Détection par conductimétrie	119
2.6.3. Procédure expérimentale de titrage des ions chlorure	121
2.6.4. Avantages et limitations	122
2.7. Chromatographie ionique	122
2.7.1. Principe de la méthode	123
2.7.2. Préparation des échantillons et instrumentation	124

2.8. Cinétique de séchage	125
2.8.1. Cinétique de séchage des échantillons poreux	126
2.8.2. Cinétique de séchage des compresses	128
Chapitre 3. Matériaux poreux modèles	129
1. Propriétés physiques du matériau poreux modèle	129
1.1. Porosité	129
1.2. Autres propriétés physiques	132
2. Séchage d'échantillons poreux modèles	133
2.1. Cinétique d'évaporation	134
2.1.1. Echantillon saturé d'eau déionisée	134
2.1.2. Echantillon saturé d'une solution de chlorure de sodium	136
2.1.3. Echantillon saturé d'une solution de sulfate de sodium	138
2.1.4. Nombre de Peclet	140
2.2. Profils de saturation et images par IRM	142
2.2.1. Echantillon saturé d'eau déionisée	143
2.2.2. Echantillon saturé d'une solution de chlorure de sodium	145
2.2.3. Echantillon saturé d'une solution de sulfate de sodium	150
3. Distribution du sel cristallisé dans les échantillons en fin de séchage	154
3.1. Chlorure de sodium cristallisé à la surface des échantillons	154
3.2. Chlorure de sodium cristallisé au sein des échantillons	155
3.3. Distribution du sulfate de sodium dans les échantillons	157
4. Conclusion	159
Chapitre 4. Compresses de dessalement	161
1. Microscopie électronique à balayage	163
1.1. Mise en œuvre	163
1.2. Compresse kaolin-sable-eau	163
1.3. Compresses kaolin-cellulose-sable-eau	164
2. Cinétique de séchage	166
2.1. Introduction	166
2.2. Mélanges granulats-eau	167
2.2.1. Définition des grandeurs étudiées	167
2.2.2. Granulats de diamètre moyen variable et de dispersion relative constante	169
2.2.3. Granulats de diamètre moyen constant et de dispersion relative variable	171
2.3. Compresse kaolin-granulats-eau	173
2.4. Compresse kaolin-cellulose-granulats-eau	174
2.5. Profils IRM des compresses au cours du séchage	177
3. Etude du temps de relaxation longitudinale T1	179
3.1. Introduction	179
3.2. Constituants seuls et compresses kaolin-granulats-eau	180
3.3. Fibres de cellulose et compresses kaolin-cellulose-granulats-eau	182
3.4. Evolution du T1 au cours du séchage des compresses	184
3.4.1. Mise en œuvre	184
3.4.2. Spectres en T1 des compresses pendant le séchage	185
3.4.3. Corrélation entre les valeurs en T1 et la teneur en eau de la compresse	186
4. Perméabilité	189
4.1. Mise en œuvre	189
4.2. Constituants seuls et compresses kaolin-granulats-eau	190
4.3. Compresses kaolin-cellulose-granulats-eau	191
5. Conclusion	193
Chapitre 5. Dessalement par compresse d'échantillons poreux modèles	195
1. Mise au point de la procédure expérimentale	196
1.1. Procédure expérimentale initiale	196
1.2. Couche de séparation	197

1.2.1. Expériences sans couche de séparation	197
1.2.2. Application d'une couche de séparation	199
1.3. Pré-mouillage	202
1.4. Procédure expérimentale utilisée lors des expériences de dessalement	204
2. Comportement au séchage des systèmes pendant le dessalement	206
2.1. Conditions de dessalement	206
2.2. Séchage de la compresse avant l'échantillon poreux	207
2.2.1. Résultats	207
2.2.2. Discussion	210
2.3. Séchage de l'échantillon poreux avant la compresse	212
2.3.1. Résultats	212
2.3.2. Discussion	214
2.4. Comportement intermédiaire	217
2.4.1. Résultats	217
2.4.2. Discussion	218
2.5. Nombre de Peclet	219
3. Efficacité du dessalement	221
3.1. Préparation des échantillons	222
3.2. Résultats	222
3.3. Discussion	224
4. Conclusion	225
Conclusion et pistes d'études futures	229
Bibliographie	235
Annexes	253
A. Panorama des principales méthodes de traitement des sels	253
1. Méthodes de contrôle	253
1.1. Encapsulation des sels	253
1.2. Inhibition de la cristallisation	253
1.3. Conversion des sels	254
1.4. Contrôle de l'environnement	254
2. Méthodes d'extraction	255
2.1. Elimination mécanique de surface	255
2.2. Immersion dans l'eau	255
2.3. Méthodes utilisant la convection forcée	256
2.4. Méthodes électrophorétiques	257
2.5. Méthodes biologiques	257
B. Méthodes instrumentales	259
1. Imagerie par résonance magnétique nucléaire	259
1.1. Phénomène de résonance magnétique nucléaire	259
1.2. Phénomènes de relaxation	262
1.3. Codage spatial du signal	263
2. Cryomicroscopie électronique à balayage	264
2.1. Principe de la mesure : interactions électrons-matière	264
2.2. Instrumentation	266

Liste des tableaux

1.1	Pression de vapeur saturante d'une sélection de solutions salines saturées [Lide08]	25
1.2	Humidités relatives d'équilibre d'une sélection de sels [Arno91]	26
1.3	Concentrations seuils en anions et classes de dommages des matériaux poreux [Aren01, Mini03, Gras03, Snet05]	51
1.4	Concentrations seuils en cations et classes de dommages des matériaux poreux [Snet05]	51
1.5	Composés cellulosiques utilisés comme compresse de dessalement	57
1.6	Argiles utilisées comme compresse de dessalement	59
1.7	Coefficient d'absorption capillaire (W) et de résistance à la diffusion de la vapeur (μ) de compresses multi-composant à granulats à haute surface spécifique [Kaps04]	64
1.8	Porosité, teneur en NaCl et efficacité de dessalement pour quatre pierres [Skib86, Carr06]	69
1.9	Méthodes analytiques utilisées pour quantifier les sels	79
1.10	Masse de sel extrait par unité de surface du substrat selon le système (substrat, sel, compresse) mis en jeu	83
2.1	Propriétés physico-chimiques du NaCl et du Na ₂ SO ₄ [Rodr99, Lide08]	89
2.2	Données structurales caractéristiques de la kaolinite [Mitt93]	92
2.3	Propriétés du kaolin Speswhite china clay (Imerys Minerals, UK)	93
2.4	Propriétés physico-chimiques des fibres de cellulose Arbocel BC1000 et BW40	93
2.5	Caractéristiques physico-chimiques du sable de Nemours NE03 Sifracco	94
2.6	Granulométrie du sable défini dans la norme EN 196-1	95
2.7	Caractéristiques physico-chimiques des billes de verre	96
2.8	Formulations des compresses étudiées en proportions volumiques et massiques	97
2.9	Caractéristiques techniques du spectromètre-imageur RMN Brüker utilisé	110
2.10	Paramètres IRM de la séquence utilisée pour obtenir des profils 1D double écho	111
2.11	Paramètres IRM des séquences utilisées pour obtenir des images 3D complètes et 2D (coupes)	111
2.12	Mobilité ionique dans l'eau à 298K des ions chlorure, argent et nitrates [Atki98].	122
2.13	Caractéristiques des systèmes de séparation du chromatographe ionique Dionex DX320	125
3.1	Caractéristiques de porosité des échantillons utilisés pour les expériences	131
3.2	Caractéristiques physiques de quatre échantillons poreux modèles	132
3.3	Coefficients de montée capillaire (B) et d'absorption capillaire (W) du matériau poreux modèle et d'autres matériaux de construction poreux [Vos76].	133
3.4	Conditions de séchage et résultats de la cinétique d'évaporation pour les échantillons saturés d'eau déionisée, d'une solution de NaCl et d'une solution de Na ₂ SO ₄	134
3.5	NaCl cristallisé en efflorescence par rapport au sel introduit en solution dans les échantillons	155

3.6	NaCl contenu dans chaque section horizontale en fin de séchage par rapport à la masse totale de sel cristallisé dans les échantillons	156
3.7	Conditions de séchage et Na ₂ SO ₄ contenu dans chaque section horizontale en fin de séchage par rapport à la masse totale de sel cristallisé dans les échantillons	158
4.1	Caractéristiques des mélanges de billes de verre à diamètre moyen variable et à dispersion relative constante	169
4.2	Caractéristiques des courbes de séchage des mélanges de billes de verre à diamètre moyen variable et à dispersion relative constante	169
4.3	Caractéristiques des mélanges de billes de verre à diamètre moyen constant et à dispersion relative variable	171
4.4	Caractéristiques des courbes de séchage des mélanges de billes de verre à diamètre moyen constant et à dispersion relative variable	172
4.5	Caractéristiques des courbes de séchage pour les mélanges kaolin-granulat-eau, granulats-eau et kaolin-eau	173
4.6	Caractéristiques des courbes de séchage pour les mélanges kaolin-cellulose-sable-eau, kaolin-sable-eau, cellulose-eau et kaolin-eau	176
4.7	Caractéristiques du pic principal en T1 d'une compresse kaolin-sable-eau et de trois compresses kaolin-cellulose-sable-eau ayant des rapports cellulose/kaolin de 0,125, 0,25 et 0,5.	183
4.8	Perméabilité intrinsèque moyenne des constituants des compresses, de mélanges kaolin-granulat-eau et kaolin-cellulose-granulat-eau	190
5.1	Caractéristiques des échantillons utilisés pour la mise au point de la procédure de dessalement	196
5.2	Caractéristiques des échantillons salés utilisés dans les expériences de dessalement	206
5.3	Conditions de dessalement des échantillons étudiés	207
5.4	Concentration en ions chlorure dans l'eau déionisée et les compresses vierges	223
5.5	Efficacité du dessalement des échantillons étudiés calculée à partir des ions chlorures	223
B.1	Caractéristiques principales d'un microscope électronique à balayage à émission de champ Zeiss Supra 40	266

Liste des figures

1.1	Zones de cristallisation d'un sel en solution selon sa concentration et la température [Wink94]	27
1.2	Relation entre la morphologie des cristaux et l'humidité du substrat poreux [Arno91]	28
1.3	Diagramme de phase du sulfate de sodium [Flat02a]	29
1.4	Schéma de séchage d'un matériau poreux possédant des grands et des petits pores [Sche04].	43
1.5	Zones d'humidité, d'efflorescence et de subflorescence dans un mur en fonction de la hauteur d'après [Arno91] et [Sche04]	47
1.6	Localisation des systèmes salins dans un mur sujet à des remontées capillaires [Arno91]	48
1.7	Zones de détérioration observées sur un mur sujet à des remontées capillaires [Arno91].	49
1.8	Principe de fonctionnement de la méthode des compresses	53
1.9	Evolution du profil de la teneur en eau au cours du séchage d'échantillons substrat-mortier saturés avec une solution de NaCl [Petk05]	78
1.10	Distribution normalisée de la teneur en ion sodium en fin de dessalement en fonction de la profondeur pour des assemblages grès-mortier et brique-mortier [Petk05]	78
1.11	Concentration apparente de gypse dans un matériau dont la distribution en sel est inhomogène [Matt91]	79
1.12	Teneur en chlorures exprimée en pourcentage massique de la masse de compresse sèche pour une même efficacité de dessalement de 25g.m^{-2} [Verg03]	80
2.1	Images MEB d'un fritté de billes de verre ($d=104\text{-}128\mu\text{m}$) [Mesi05]	88
2.2	Représentation schématique de la structure de la kaolinite [Mite93]	91
2.3	Courbe granulométrique du kaolin Speswhite china clay (Imerys Minerals, UK)	92
2.4	Compresse contenant de la bentonite montrant un fort retrait au séchage	93
2.5	Courbes granulométriques du sable de Nemours et du sable conforme à la norme EN196-1	95
2.6	Représentation schématique de différents types de pores [Fitz94]	99
2.7	Eléments principaux d'un gammadensimètre	102
2.8	Montée capillaire de l'eau dans l'échantillon poreux modèle T10	109
2.9	Perméabilité de différents sols en fonction de l'indice des vides [Lamb69]	115
2.10	Représentation schématique du perméamètre à charge variable utilisé	118
2.11	Dispositif expérimental utilisé pour la cinétique de séchage des échantillons poreux modèles	126
3.1	Porosité mesurée par gammadensimétrie en fonction de la hauteur pour l'échantillon T4.	130
3.2	Porosité mesurée par gammadensimétrie en fonction de la hauteur pour les échantillons poreux modèles utilisés dans les expériences	130
3.3	Distribution de taille des pores du matériau poreux modèle par porosimétrie à intrusion de mercure [Mesi05]	132

3.4	Courbes de séchage avec et sans ventilation des échantillons saturés d'eau et d'une solution de NaCl	135
3.5	Surface libre de l'échantillon F0 saturé d'une solution de NaCl en début et en fin de séchage avec apparition de cristaux de sel en efflorescence	137
3.6	Surface libre de l'échantillon F0 saturé d'une solution de NaCl en fin de séchage en condition ventilé et non ventilé	138
3.7	Courbes de séchage avec ventilation des échantillons saturés d'eau déionisée, d'une solution de NaCl et d'une solution de Na ₂ SO ₄	139
3.8	Variation du nombre de Peclet moyen au cours du séchage d'échantillons saturés d'une solution de NaCl (ventilé et non ventilé) et d'une solution de Na ₂ SO ₄ (non ventilé)	142
3.9	Profils IRM de la teneur en eau pour l'échantillon F0 saturé d'eau déionisée au cours du séchage sans ventilation	143
3.10	Distribution spatiale de l'eau à différentes hauteurs de l'échantillon F0 saturé d'eau déionisée au cours du séchage sans ventilation	144
3.11	Profils IRM de la teneur en eau pour l'échantillon F0 saturé d'une solution de NaCl au cours du séchage sans ventilation	145
3.12	Comparaison des profils IRM de l'échantillon F0 séché sans ventilation saturé d'eau déionisée et d'une solution de NaCl pour deux temps de séchage voisins	146
3.13	Comparaison des profils IRM de l'échantillon F0 séché sans ventilation saturé d'eau déionisée et d'une solution de NaCl pour deux teneurs en eau voisines	146
3.14	Profils IRM de la teneur en eau pour l'échantillon F0 saturé d'une solution de NaCl au cours du séchage avec ventilation	147
3.15	Comparaison des profils IRM de l'échantillon F0 saturé d'une solution de NaCl séché avec et sans ventilation pour deux teneurs en eau voisines	148
3.16	Distribution spatiale de l'eau à différentes hauteurs de l'échantillon F0 saturé d'une solution de NaCl au cours du séchage avec et sans ventilation	149
3.17	Profils IRM de la teneur en eau pour l'échantillon T4 saturé d'une solution de Na ₂ SO ₄ au cours du séchage avec ventilation	151
3.18	Profils IRM de la teneur en eau pour l'échantillon T4 saturé d'eau déionisé au cours du séchage avec ventilation	151
3.19	Comparaison des profils IRM de l'échantillon T4 saturé d'eau déionisée et d'une solution de Na ₂ SO ₄ pour deux temps de séchage voisins en condition ventilé	152
3.20	Distribution spatiale de l'eau à différentes hauteurs de l'échantillon T4 saturé d'eau déionisée et d'une solution de Na ₂ SO ₄ au cours du séchage avec ventilation	153
3.21	Masse de NaCl cristallisé en efflorescence en fonction de la masse de NaCl incorporé au sein de l'échantillon	154
3.22	Répartition du NaCl cristallisé en efflorescence et dans trois tranches horizontales des échantillons	156
3.23	Porosité mesurée par gammadensimétrie en fonction de la hauteur des échantillons H1 et B1 avant et après salage avec une solution de NaCl	157
3.24	Répartition du Na ₂ SO ₄ cristallisé en efflorescence et dans cinq tranches horizontales pour trois échantillons	158
4.1	Images par cryo-MEB d'une compresse kaolin-sable-eau	164
4.2	Images par cryo-MEB de la pâte eau-particules de kaolin d'une compresse kaolin-sable-eau	164
4.3	Images par cryo-MEB de deux compresses kaolin-cellulose-sable-eau de composition différente	165

4.4	Détail par cryo-MEB d'un amas de fibres de cellulose présent dans une compresse kaolin-cellulose-sable-eau	165
4.5	Images par cryo-MEB de particules de kaolin enrobant une fibre de cellulose	166
4.6	Courbes de séchage d'un mélange kaolin-sable-eau à quatre humidités relatives différentes	167
4.7	Courbes granulométriques des quatre mélanges de billes de verre à diamètre moyen variable et à dispersion relative constante	169
4.8	Courbes de séchage des quatre mélanges de billes de verre à diamètre moyen variable et à dispersion relative constante.	170
4.9	Taux d'évaporation pendant la phase I en fonction de l'inverse du rayon moyen du granulat pour les quatre mélanges de billes de verre à diamètre moyen variable et à dispersion relative constante	170
4.10	Courbes granulométriques des cinq mélanges de billes de verre à diamètre moyen constant et à dispersion relative variable	171
4.11	Courbes de séchage des cinq mélanges de billes de verre à diamètre moyen constant et à dispersion relative variable	172
4.12	Taux d'évaporation de la phase I en fonction de la dispersion relative du granulat pour les mélanges de billes de verre à diamètre moyen constant et à dispersion relative variable	172
4.13	Courbes de séchage pour des mélanges sable-eau, billes de verre-eau, kaolin-billes de verre-eau, kaolin-sable-eau et kaolin-eau	174
4.14	Courbes de séchage pour des mélanges sable-eau, kaolin-eau, trois mélanges kaolin-cellulose-sable-eau à teneur en cellulose croissante et kaolin-sable-eau	175
4.15	Profils IRM de la teneur en eau pour une compresse kaolin-sable-eau au cours du séchage	177
4.16	Profils IRM de la teneur en eau pour une compresse kaolin-cellulose-sable-eau au cours du séchage	178
4.17	Profils IRM de la teneur en eau en fin de séchage pour deux compresses kaolin-sable-eau et kaolin-cellulose-sable-eau	179
4.18	Graphes des temps de relaxation longitudinale T1 pour les mélanges sans cellulose	181
4.19	Graphes des temps de relaxation longitudinale T1 pour des mélanges avec cellulose	182
4.20	Corrélation entre le rapport volumique cellulose/kaolin et la largeur de pic principal en T1 pour les compresses kaolin-cellulose-sable-eau	183
4.21	Evolution du spectre en T1 au cours du séchage de la compresse kaolin-sable-eau	185
4.22	Evolution du spectre en T1 au cours du séchage de la compresse kaolin-cellulose-sable-eau	186
4.23	Spectres en T1 d'un mélange kaolin-eau pour des rapports eau/kaolin de 1, 2, 3, 4 et 5	187
4.24	Corrélation entre le rapport eau/kaolin et le pic principal en T1 pour cinq mélanges kaolin-eau	187
4.25	Evolution de la valeur du pic principal en T1 et du taux de saturation au cours du séchage pour deux compresses kaolin-sable-eau et kaolin-cellulose-sable-eau	187
4.26	Valeur du pic principal en T1 en fonction du rapport eau/kaolin pour cinq mélanges kaolin-eau et pour deux compresses kaolin-sable-eau et kaolin-cellulose-sable-eau au cours de leur séchage	188
4.27	Courbes représentatives permettant de calculer la perméabilité intrinsèque de différents mélanges	190
4.28	Perméabilité intrinsèque moyenne des composants des compresses et de mélanges kaolin-granulat	191
4.29	Perméabilité intrinsèque moyenne en fonction du rapport cellulose/kaolin de compresses kaolin-cellulose-sable-eau	192
4.30	Images par cryo-MEB de deux compresses kaolin-cellulose-sable-eau ayant des teneurs en cellulose différentes	192
5.1	Schéma du montage expérimental initial de la procédure de dessalement par compresse	196

5.2	Profils IRM initiaux du système échantillon B2-compresse lors de trois applications successives	198
5.3	Coupes verticales centrales initiales du système échantillon B2-compresse obtenues par IRM lors de trois applications successives	199
5.4	Profils IRM initiaux des échantillons H7 et H8 après pré-mouillage avec ou sans filtre	200
5.5	Coupes verticales centrales initiales des échantillons H7 et H8 après pré-mouillage avec ou sans filtre obtenues par IRM	201
5.6	Coupes verticales centrales initiales de l'échantillon T6 obtenues par IRM avec et sans filtre	201
5.7	Profil IRM initial de l'assemblage échantillon B8 – compresse montrant la discontinuité de la teneur en eau induite par la couche de séparation	202
5.8	Profils IRM à l'instant initial et au temps de pénétration maximale de l'eau de l'assemblage l'échantillon B2 non pré-mouillé - compresse	203
5.9	Schéma du montage expérimental final utilisé dans la procédure de dessalement par compresse	204
5.10	Profils IRM de la teneur en eau au cours du temps de l'assemblage échantillon H6 – compresse	208
5.11	Profils IRM de la teneur en eau au cours du temps de l'assemblage échantillon H7 – compresse	208
5.12	Profils IRM de la teneur en eau au cours du temps de l'assemblage échantillon B8 – compresse	209
5.13	Evolution du taux de saturation des échantillons H6, H7 et B8 et de leurs compresses au cours du dessalement et porosité en fonction de la hauteur des échantillons H6, H7 et B8	210
5.14	Distribution initiale de l'eau dans les assemblages échantillon poreux – compresse du premier groupe (H6, H7, B8) sur les profils et les images IRM	211
5.15	Profils IRM de la teneur en eau au cours du temps de l'assemblage échantillon T5 – compresse	213
5.16	Profils IRM de la teneur en eau au cours du temps de l'assemblage échantillon B7 – compresse	213
5.17	Profils IRM de la teneur en eau au cours du temps de l'assemblage échantillon B12 – compresse	214
5.18	Evolution du taux de saturation des échantillons B7, T5 et B12 et de leurs compresses au cours du dessalement et porosité en fonction de la hauteur des échantillons B7, T5 et B12	215
5.19	Distribution initiale de l'eau dans les assemblages échantillon poreux – compresse du deuxième groupe (B7, T5, B12) sur les profils et les images IRM	216
5.20	Profils IRM de la teneur en eau au cours du temps de l'assemblage échantillon T13 – compresse	217
5.21	Distribution initiale de l'eau dans les assemblages échantillon poreux – compresse du groupe intermédiaire (H1 et T13) sur les profils et les images IRM	219
5.22	Evolution du nombre de Peclet moyen au cours du temps pour les six assemblages échantillon poreux - compresse présentant l'un des deux comportements limites	220
5.23	Taux de saturation des compresses en fonction du temps pour les six assemblages présentant l'un des deux comportements au séchage limites	221
5.24	Efficacité du dessalement et densité de chlorures extraits en fonction de la quantité d'ions chlorures présents dans chaque échantillon à l'application de la compresse	225
B.1	Représentation schématique des protons parallèles et antiparallèles déphasés, en précession autour du champ magnétique externe B_0 et le vecteur d'aimantation macroscopique M	260
B.2	Représentation schématique de l'évolution du vecteur macroscopique M après perturbation par le champ magnétique tournant B_1	261
B.3	Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon [Paqu06a].	265
B.4	Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [Paqu06a].	267

Introduction

La détérioration des matériaux par les sels est un phénomène connu depuis longtemps. Hérodote observait déjà en ancienne Egypte « la saumure partout efflorescente, assez âcre pour endommager les pyramides » [Héro40]. Les sels pénètrent dans les matériaux en solution puis cristallisent suite à des changements environnementaux (température, humidité relative, etc.). La détérioration, dont les mécanismes n'ont pas encore été complètement élucidés, est liée à la répétition du cycle de dissolution-recristallisation des sels à l'intérieur du réseau poreux du matériau.

Ce type de détérioration est souvent observé sur les matériaux de construction traditionnels (pierre, brique, mortier, enduit, etc.) dont sont constitués de nombreux monuments historiques et sites archéologiques où une grande quantité de sels a pu s'accumuler au cours des siècles. Pour préserver notre patrimoine culturel, il est donc nécessaire de trouver des moyens pour limiter la détérioration de ces matériaux par les sels.

Un certain nombre de traitements a été développé pour adresser ce problème dès les débuts de l'histoire moderne de la conservation. Certaines méthodes visent à limiter les effets néfastes de la présence des sels en contrôlant le mécanisme de cristallisation-dissolution, mais sans chercher à les retirer du matériau. D'autres traitements ont pour but d'extraire les sels présents dans les objets contaminés, ou tout du moins à réduire leur quantité, action que l'on qualifie alors de dessalement.

Seul un nombre limité de ces méthodes est cependant utilisable in situ et donc applicable au patrimoine architectural. La méthode des compresses est l'une d'entre elles. Ce traitement consiste en l'application sur le substrat contaminé par les sels d'une pâte humide appelée compresse, traditionnellement à base de matériaux argileux ou cellulotiques. Pendant le dessalement, les sels sont transportés du matériau vers la compresse, puis éliminés du système lorsque celle-ci est retirée.

Les compresses de dessalement sont depuis longtemps utilisées par les praticiens de manière empirique comme en témoignent les nombreuses études de cas publiées dans la littérature. Chacun développe ainsi sur le terrain des formulations de compresse basées sur sa propre expérience. Mais les compresses n'ont commencé à être étudiées en laboratoire que depuis seulement une vingtaine d'années.

Ces dernières études cherchent généralement à évaluer l'influence d'un ou plusieurs paramètres sur la quantité de sel extraite d'un matériau donné par un certain type de compresse après avoir choisi une

méthode d'application et des conditions de dessalement. Chaque étude, par son choix de substrat, de sel et de compresse, a donc tendance à n'être qu'un cas particulier dont les résultats ne sont pas directement applicables de manière plus large. C'est une des raisons pourquoi, malgré le nombre d'études menées, des principes généraux manquent encore pour aider le praticien à choisir la compresse dont la formulation est la plus adaptée à un substrat et des sels donnés.

L'objectif de ce travail de recherche est de mieux comprendre comment fonctionne le dessalement d'un matériau poreux par la méthode des compresses dans le but d'améliorer l'efficacité d'un tel traitement. Il s'agit d'une part, de mieux caractériser les compresses elles-mêmes, indépendamment de tout substrat et de tout sel, afin de comprendre la relation entre les matériaux qui les constituent et les propriétés des compresses. D'autre part, il s'agit d'étudier les phénomènes physiques de transport de l'eau et des ions pendant le dessalement pour comprendre comment les caractéristiques de la compresse et celles du substrat, mais aussi les conditions de dessalement, influencent l'efficacité du traitement.

Une des originalités de ce travail est l'utilisation d'un matériau poreux modèle comme substitut aux pierres naturelles généralement utilisées comme substrat pour ce type d'étude. Ces pierres modèles sont des massifs de billes de verre frittées fabriqués au sein de l'axe poreux de l'UR Navier, groupe qui a développé un savoir-faire dans la réalisation de ces matériaux. Par le choix du diamètre des billes de verre, de la durée et de la température de frittage, il est possible d'obtenir des échantillons dont la porosité totale et la distribution de taille des pores sont contrôlées.

Une seconde innovation vient de l'utilisation de l'imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM), technique qui permet de suivre les variations de la distribution spatiale de l'eau dans un matériau au cours du temps de manière non destructive. Elle rend donc possible l'étude du transport de l'eau dans un échantillon poreux modèle artificiellement salé et sa compresse au cours du dessalement.

Ce travail comporte cinq chapitres. Le premier chapitre synthétise les informations de la littérature sur la détérioration des matériaux poreux par les sels, en prêtant une attention particulière aux matériaux de construction traditionnels du patrimoine architectural. Elle résume ensuite les connaissances actuelles sur le dessalement par compresses en s'intéressant aux composants d'un système de dessalement (compresse, matériau poreux et sels) mais aussi, aux différentes procédures de dessalement qui ont été développées.

Le deuxième chapitre fournit des informations sur les matériaux utilisés pendant les expériences : les échantillons poreux modèles, le chlorure de sodium et le sulfate de sodium employés comme sels contaminants et les différents composants qui rentrent dans la composition des compresses. Il expose ensuite les méthodes de caractérisation et les procédures expérimentales mises en œuvre lors de ce travail.

Le troisième chapitre présente les résultats concernant le matériau poreux modèle. Certaines de ses propriétés physiques ont été caractérisées, puis une étude détaillée du séchage d'échantillons imprégnés d'eau déionisée ou d'une solution saline a été entreprise, enfin, la distribution du sel cristallisé à l'intérieur

des spécimens une fois secs a été examinée. Un des objectifs de ce travail était de maîtriser le procédé de salage artificiel qui sera utilisé par la suite pour les expériences de dessalement.

Le quatrième chapitre porte sur les compresses de dessalement. Le choix a été fait d'utiliser des compresses multi-composants, mélanges d'une argile (kaolin), d'un granulat (sable ou billes de verre), éventuellement de fibres de cellulose et d'eau. Après l'observation de compresses par microscopie électronique à balayage, l'influence de chaque composant sur plusieurs propriétés de la compresse a été étudiée.

Le cinquième et dernier chapitre aborde le dessalement par compresse d'échantillons poreux modèles artificiellement contaminés par du chlorure de sodium. Après les travaux de mise au point de la procédure expérimentale, l'étude par IRM du séchage de systèmes échantillon-compresse a été menée, puis le sel contenu dans les compresses en fin de traitement a été quantifié. On s'est alors attaché à comprendre la relation entre le comportement au séchage d'un système et l'efficacité du dessalement.

Chapitre 1

Etat de l'art

La détérioration des matériaux par les sels est un phénomène connu depuis longtemps, mais il faut attendre le XIX^e siècle pour qu'elle devienne un sujet d'investigation scientifique. La littérature consacrée à ce domaine n'a depuis cessé de croître pour atteindre aujourd'hui plus de 1800 articles traitant du sujet dans de multiples disciplines [Doeh03].

Plusieurs auteurs ont tenté de résumer cette vaste littérature scientifique et de faire le point sur les connaissances acquises. Il y a déjà plusieurs décennies, Evans fit œuvre de pionner en présentant une remarquable revue de la littérature remontant aux articles majeurs du XIX^e siècle et traitant à la fois des expérimentations de terrain, des expériences de laboratoire et des théories développées jusqu'alors [Evan70]. Un récent regain d'intérêt pour le sujet a entraîné l'actualisation de l'état de l'art, aussi bien de la part de géomorphologues [Goud97] que de scientifiques dont le focus s'est porté sur la conservation du patrimoine culturel [Dutt93, Hamm96b, Char00, Verg01b, Doeh03].

Cet engouement actuel se traduit également par la publication de numéros spéciaux de journaux scientifiques (par exemple, *International journal for restoration of buildings and monuments* 11 (6) 2005, *Environmental geology* 52 (2) 2007) et l'organisation, ces dix dernières années, de nombreuses conférences entièrement dédiées à la détérioration par les sels et aux méthodes de traitement [Böni96, Sect96, Leit03, Labo06, Tech08]. Finalement, on peut signaler que depuis 1991 pas un programme-cadre de recherche européen n'a été financé sans qu'au moins un projet portant sur une problématique liée à la détérioration par les sels ne soit accepté (Sea salt control in monuments, Control of salt damage, Scost, Asset, Compass, ESDCoN, Desalination, Saltcontrol, etc.).

Malgré cette impressionnante masse de travaux scientifiques, beaucoup de questions restent sans réponse. La compréhension du mécanisme même de la détérioration des matériaux poreux par les sels n'étant pas l'une des moindres [Char05]. Si plusieurs théories ont été développées au fil des ans, aucune ne fait aujourd'hui l'unanimité, aucun des modèles proposés n'expliquant de façon complètement satisfaisante les observations faites sur le terrain et les résultats expérimentaux.

Dans une première partie, ce premier chapitre tente, sans chercher à faire une synthèse exhaustive, d'apporter quelques éléments pour aider à la compréhension du problème de la détérioration par les sels.

Les sels ne pouvant pénétrer et être transportés au sein des matériaux poreux qu'en solution, on abordera d'abord les questions liées au comportement des systèmes sel-eau, en particulier les phénomènes de changement de phase (cristallisation, dissolution), puis celles liées au transport des solutions salines à l'intérieur des matériaux. Les principaux mécanismes de détérioration par les sels qui ont été proposés seront ensuite présentés. Enfin, ces différents points seront précisés dans le cadre spécifique du patrimoine architectural qui nous intéresse ici.

Dans une deuxième partie, on abordera un des traitements qui a été développé pour traiter les matériaux contaminés par les sels, la méthode des compresse, qui est l'objet de ce travail de recherche. Ce traitement, qui cherche à extraire les sels du système, est un des rares qui puisse être employé in situ. Après avoir définie et présentée cette méthode, les trois éléments de ce système de dessalement, la compresse, le substrat et les sels, seront passés en revue en exposant les pratiques actuelles et les recherches menées concernant leur influence sur l'efficacité du dessalement. On s'intéressera ensuite aux différentes mises en œuvre et procédures utilisées et aux méthodes d'évaluation de son efficacité. Enfin, un bilan critique de cette revue de la littérature sur le dessalement par compresse sera effectué et des pistes d'étude futures proposées.

1. Détérioration des matériaux poreux par les sels

1.1. Comportement des systèmes sel-eau

Un sel est défini comme étant le produit formé par la neutralisation d'acides et de bases. Une des caractéristiques fondamentales des sels est d'être des composés ioniques, c'est-à-dire formés d'une combinaison d'anions et de cations, de telle sorte que le sel soit électriquement neutre. À l'état solide, les ions sont organisés suivant une structure cristalline et reliés entre eux par des liaisons ioniques.

1.1.1. Dissolution et humidité relative d'équilibre

Quand un sel est dissous dans l'eau, les liaisons de son réseau cristallin sont rompues et ses ions vont se dissocier pour former d'autres types de liaison avec les molécules d'eau. La présence des ions va avoir de nombreux effets sur les propriétés de l'eau. La modification de l'équilibre eau liquide-eau vapeur induite par la présence du sel est particulièrement pertinente par rapport au phénomène de cristallisation-dissolution qui est au cœur des problèmes de détérioration des matériaux poreux par les sels.

Lorsqu'un volume d'eau pure est placé dans un milieu fermé, un équilibre, qui dépend de la température, s'établit entre les phases liquide et gazeuse. On appelle pression de vapeur saturante, la pression de la vapeur d'eau à l'équilibre. On définit alors l'humidité relative (HR) de l'air comme étant le rapport entre la

pression partielle de vapeur d'eau contenue dans l'air (P_{vap}) et la pression de vapeur saturante, c'est-à-dire la pression partielle de vapeur d'eau contenue dans l'air saturé (P_{sat}). Elle est généralement exprimée sous la forme d'un pourcentage, selon l'expression :

$$HR[\%] = \frac{P_{vap}}{P_{sat}} \times 100 \quad (1.1)$$

La pression de vapeur saturante au-dessus d'une solution saline est plus faible que celle au-dessus de l'eau pure à la même température et elle est caractéristique du sel. Lorsque la concentration du sel augmente, la pression de vapeur d'eau diminue, le minimum étant atteint au-dessus d'une solution saturée (Tableau 1.1).

Composé	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C	35°C	40°C
K ₂ CO ₃	0,541	0,802	1,134	1,536	1,997	2,499	3,016
Ca(NO ₃) ₂	0,701	1,015	1,381	1,772	2,154	2,487	
Mg(NO ₃) ₂	0,726	0,999	1,339	1,749	2,231	2,782	3,397
NH ₄ NO ₃	0,853	1,152	1,524	1,972			
NaNO ₃	0,884	1,244	1,719	2,335	3,121	4,109	5,333
(NH ₄) ₂ SO ₄	0,901	1,319	1,871	2,573	3,439	4,474	
NaCl	0,921	1,285	1,768	2,401	3,218	4,262	5,581
NH ₄ Cl	0,971	1,328	1,836	2,481			
Eau	1,228	1,706	2,339	3,169	4,246	5,627	7,381

Tableau 1.1. Pression de vapeur saturante (kPa) en fonction de la température pour une sélection de solutions salines saturées et pour l'eau [Lide08].

Lorsqu'une solution saline est placée dans un milieu fermé, le rapport des masses volumiques de sa phase vapeur et sa phase liquide est tel qu'un changement dans la phase vapeur n'a pratiquement aucun impact sur le système. La solution conditionnera donc la phase vapeur. C'est pourquoi on utilise des solutions salines pour imposer des humidités relatives dans des volumes confinés [Arno91].

En revanche, dans un milieu non confiné un faible volume de solution saline sera en contact avec une masse d'air que l'on peut considérer comme illimitée. C'est par exemple le cas lorsque l'on considère une solution saline présente dans le mur d'un bâtiment. C'est alors la phase vapeur, c'est-à-dire l'humidité de l'air, qui va conditionner la solution et contrôler la dissolution-cristallisation du sel. On peut alors définir pour chaque sel une humidité relative d'équilibre (HR_{eq}) caractéristique, qui est l'humidité relative de l'air en équilibre avec la solution saline saturée.

Lorsque $HR_{air} > HR_{eq}$, la solution saline devient de plus en plus diluée lorsque l'humidité relative augmente. Lorsque $HR_{air} < HR_{eq}$, l'eau s'évapore, la solution devient de plus en plus concentrée jusqu'à arriver à saturation, le sel précipite alors en cristaux. Par de simples variations de l'humidité relative de l'air, on peut ainsi induire des cycles de cristallisation-dissolution du sel.

Les humidités relatives d'équilibre (qui dépendent de la température) pour certains sels communément trouvés dans les murs de bâtiments sont présentées dans le tableau 1.2.

<i>Sel</i>	0°C	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C	30°C
CaCl ₂ • 6H ₂ O	41,0	37,7	33,7		30,8	28,6	22,4
MgCl ₂ • 6H ₂ O	33,7	33,6	33,5	33,3	33,1	32,8	32,4
K ₂ CO ₃ • 2H ₂ O	43,1	43,1	43,1	43,2	43,2	43,2	43,2
Ca(NO ₃) ₂ • 4H ₂ O	59,0	59,6	56,5	54,0	53,6	50,5	46,8
Mg(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O	60,4	58,9	57,4	55,9	54,4	52,9	51,4
NH ₄ NO ₃						61,8	
NaNO ₃		78,6	77,5	76,5	75,4	74,3	73,1
NaCl	75,5	75,7	75,7	75,6	75,5	75,3	75,1
Na ₂ SO ₄					82,0	82,8	84,3
KCl	88,6	87,7	86,8	85,9	85,1	84,3	83,6
MgSO ₄ • 7H ₂ O			86,9		90,1	88,3	88,0
Na ₂ CO ₃ • 10H ₂ O				96,5	97,9	88,2	83,2
Na ₂ SO ₄ • 10H ₂ O				95,2	93,6	91,4	87,9
KNO ₃	96,3	96,3	96,0	95,4	94,6	93,6	92,3
K ₂ SO ₄	98,8	98,5	98,2	97,9	97,6	97,3	97,0

Tableau 1.2. Humidités relatives d'équilibre (en pourcent) pour certains sels qui peuvent être présents dans les murs des bâtiments, par ordre croissant d'humidité [Arno91].

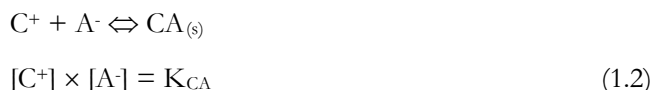
La présence de plusieurs sels dans un même milieu va affecter le comportement de chacun des sels présents. Ainsi, la solubilité du gypse et de ses composés est très fortement influencée par la présence d'autres sels [Char07]. Les valeurs théoriques des humidités relatives d'équilibre et des solubilités sont connues pour la plupart des sels purs présents communément dans l'environnement. Cependant ces dernières ne sont pas directement applicables aux systèmes salins réels qui sont des mélanges, parfois compliqués, d'espèces ioniques. Ainsi un mélange de sels n'aura pas, à une température donnée, une seule humidité relative d'équilibre mais une plage de HR_{eq} , plage qui n'est pas nécessairement comprise entre les valeurs des HR_{eq} des sels individuels [Pric94]. L'existence de cette plage de HR_{eq} augmente donc le potentiel de destruction des mélanges salins.

Pendant longtemps, il n'existait pas de méthode de calcul thermodynamique capable de prédire dans quel ordre et à quelle valeur d'humidité relative les sels précipiteront d'une solution contenant de multiples ions. De telles données ne pouvaient être obtenues qu'empiriquement par des observations sur le terrain [Arno91]. Au milieu des années 1990, le projet de recherche européen *Control of salt damage* a porté ses efforts sur le développement d'un modèle thermodynamique qui puisse décrire le comportement de telles solutions salines. Le résultat fut la mise au point d'un système expert (ECOS) pour prédire le comportement à l'équilibre de mélanges de sels et donc pour déterminer les conditions environnementales nécessaires pour éviter la détérioration par les sels des matériaux poreux [Ste96, Pric00].

Le program ECOS est désormais utilisé par les praticiens dans des cas réels de conservation (voir par exemple [Nunb96, Sawd05a, Pric07]). Ces exemples pratiques ont mis en évidence les limitations du modèle dont les calculs ne correspondent pas toujours aux observations de terrain. Des recherches sont maintenant en cours pour améliorer ce système expert, en s'attaquant en particulier aux situations de non-équilibre des systèmes salins, mais aussi, en intégrant les phénomènes de transport des solutions à l'intérieur du matériau poreux, ce qui nécessite une approche à la fois thermodynamique et cinétique [Ste05a].

1.1.2. Précipitation et morphologie de croissance des cristaux de sel

L'évaporation de l'eau d'une solution saline va d'abord concentrer la solution en sel jusqu'à ce que ce dernier atteigne sa concentration à saturation. La poursuite de l'évaporation entraîne alors la précipitation des cristaux de sel. La précipitation du sel CA d'une solution contenant le cation C^+ et l'anion A^- est régie par les relations suivantes :



$[C^+]$ et $[A^-]$: activités ioniques du cation et de l'anion, respectivement

K_{CA} : constante d'équilibre du sel (appelée aussi produit de solubilité) à une température et une pression données.

La sursaturation survient lorsque le produit des activités des ions est supérieur à la constante d'équilibre du sel. Ceci entraîne normalement le début de la cristallisation avec l'apparition des premiers nuclei. Cependant, si la cristallisation est thermodynamiquement possible dès que la solution est sursaturée, elle reste cinétiquement très lente jusqu'à ce que la sursaturation critique soit atteinte. Au-delà, la cristallisation est cinétiquement spontanée [Wink72] (Figure 1.1).

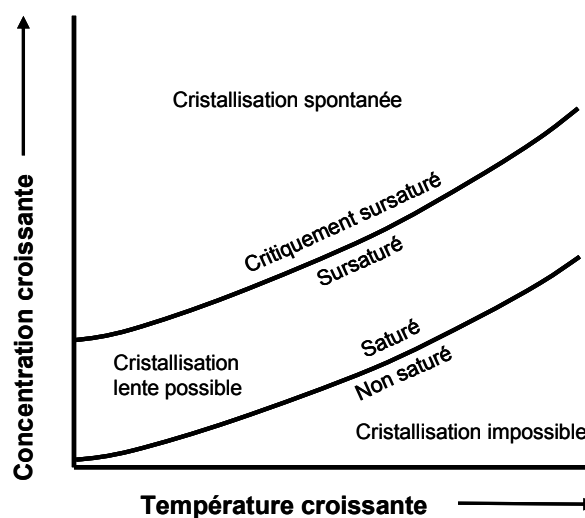


Figure 1.1. Différentes zones de cristallisation d'un sel en solution selon sa concentration et la température [Wink94].

Le degré de sursaturation est non seulement influencé par la température mais aussi par la dynamique du transport de la solution et de l'évaporation à l'intérieur d'un matériau poreux et donc, par les propriétés de la solution saline, en particulier sa viscosité et sa tension de surface [Pühr85b, Ruiz07, Shah08].

Dans la région métastable entre les valeurs de sursaturation et de sursaturation critique, la cristallisation, normalement lente, peut néanmoins se produire soudainement si elle est catalysée par la présence d'impuretés, on parle alors de nucléation hétérogène. Le degré de sursaturation qui est atteint lorsque la cristallisation a finalement lieu va affecter la vitesse de croissance des cristaux, qui, à son tour, va affecter la morphologie des cristaux formés. Plus la sursaturation est élevée, plus la croissance des cristaux est rapide. Ces derniers peuvent alors s'écarter de manière significative des formes de cristallisation d'équilibre qui croissent à des faibles sursaturations [Suna81].

D'autres facteurs influencent également la morphologie de croissance des cristaux, un sujet d'étude ancien pour les cristallographes [Well46a&b]. Depuis le milieu des années 1980, Arnold et ses collaborateurs ont décrit de façon élégante et détaillée les circonstances qui gouvernent la croissance des différentes formes cristallines sur un substrat poreux en s'appuyant sur des observations macroscopiques et microscopiques

[Arno85a&b, Zehn88, Zehn89, Arno90, Arno91]. Ils ont conclu que le facteur extérieur qui a le plus d'influence sur la morphologie de cristallisation est l'humidité du substrat, même s'ils reconnaissent que d'autres facteurs (température, humidité relative, pression, vitesse d'évaporation, degré de sursaturation, présence d'impuretés, etc.) peuvent jouer un rôle.

Ils distinguent alors cinq formes de croissance, qui existent quel que soit le type de sel, allant des larges cristaux, forme d'équilibre, qui se forment lorsque le substrat est mouillé, à des fibres cristallines très fines qui croissent sur une surface quasi-sèche (Figure 1.2).

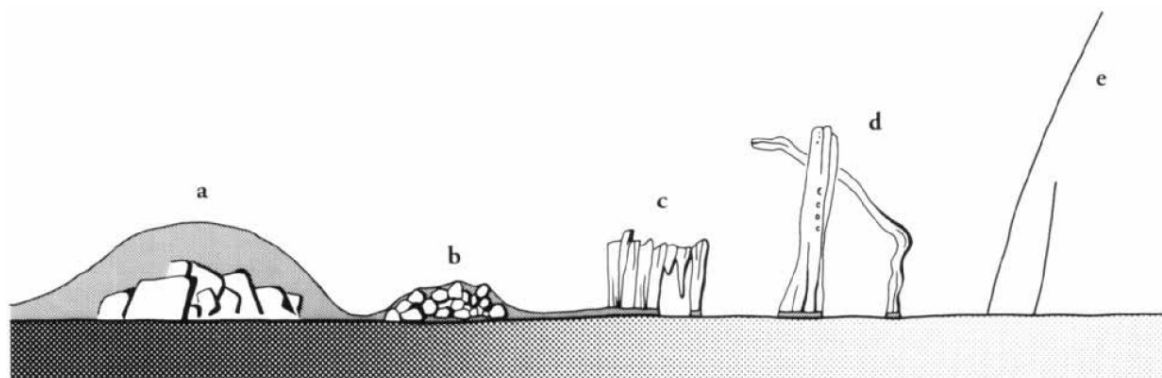


Figure 1.2. Relation entre la morphologie des cristaux et l'humidité du substrat poreux. (a) Substrat mouillé, croissance immergée dans une solution : large cristaux, forme d'équilibre ; (b) Substrat humide, solution recouvrant juste les cristaux : croûte granulaire faite de cristaux plus petits et isométriques ; (c) Surface du substrat recouverte d'un fin film de solution : croûte fibreuse croissant dans l'air ; (d) Substrat légèrement humide, film de solution présent en quelques points seulement de la surface : fibres cristallines épaisses et columnaires ; (e) Surface quasi-sèche avec apport local de solution : fibres cristallines très fines [Arno91].

Leurs observations de cristaux croissants à l'intérieur des pores des pierres montrent que ceux-ci se présentent plutôt sous une forme compacte avec une morphologie similaire aux cristaux formant des croûtes à la surface de substrat. Cela impliquerait donc que leur croissance ait lieu à l'intérieur d'un film de solution saline recouvrant la paroi des pores.

La morphologie des cristaux peut se transformer avec le temps et des fibres cristallines fraîchement formées peuvent évoluer vers des cristaux aux formes plus isométriques [Arno85b]. Les sels semblent aussi garder en mémoire les changements de phase qu'ils ont subis, la morphologie d'un cristal serait donc aussi influencée par son histoire [Char92].

1.1.3. Hydratation

L'hydratation désigne plusieurs phénomènes différents liés à l'eau. Dans le domaine de la chimie inorganique qui nous préoccupe ici, l'hydratation est l'incorporation de molécules d'eau à la structure cristalline d'un minéral, un sel par exemple. Les molécules d'eau (appelée eau d'hydratation ou eau de cristallisation), dont le nombre est fixe pour un hydrate donné, sont liées au réseau cristallin par des liaisons faibles. Le composé minéral sans molécule d'eau sera appelé anhydride.

Un sel donné peut n'exister que sous forme anhydre ou posséder un ou plusieurs hydrates qui seront stables à différentes conditions de température, d'humidité relative et de pression. Les sels hydratés étant

plus volumineux que leurs homologues anhydres, on verra par la suite que l'hydratation a longtemps été tenue en partie responsable de la détérioration des matériaux poreux par les sels, mécanisme qui est désormais remis en question.

Parmi les sels communs, on notera en particulier que le chlorure de sodium (NaCl) ne s'hydrate qu'à une température inférieure à $0,1^\circ\text{C}$ pour former un dihydrate ($\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [Lube06a]. On considérera donc dans le cadre de cette recherche qu'il n'existe que sous sa seule forme anhydre.

A l'inverse, le système des composés du sulfate de sodium est plus complexe. Ce sel possède deux phases stables à température ambiante, l'anhydre NaSO_4 (thénardite) et le décahydrate $\text{NaSO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (mirabilite). Une phase métastable, l'heptahydrate $\text{NaSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, est également connue [Brai71] et a récemment fait l'objet d'observations par résonance magnétique nucléaire [Rijn05, Said08].

Cependant, il semblerait que ce système soit plus compliqué que son diagramme de phase (Figure 1.3) ne le laisserait supposer et que d'autres phases puissent également exister [Genk07, Hami08]. La complexité de ce système, couplée à l'observation déjà ancienne [Scha32] que les pierres contenant du sulfate de sodium présentent souvent de très sévères détériorations, a fait de ce sel l'un des plus étudiés, aussi bien du point de vue théorique que du point de vue expérimental.

Pour plus d'information, on se référera utilement à une revue de la littérature sur ce sujet [Flat02b] ainsi qu'à de nombreux articles récents [McMa92, Rodr00, Flat02a, Tsui03, Sche04, DeFr05, Ruiz07, Shah08].

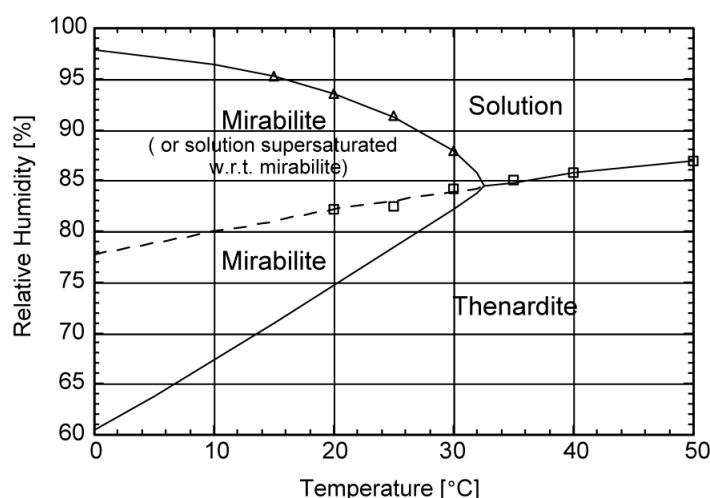


Figure 1.3. Diagramme de phase du sulfate de sodium. Les lignes continues indiquent les frontières des phases stables (triangles et carrés sont les données expérimentales pour la mirabilite et la thénardite respectivement). La ligne pointillée correspond à une solution en équilibre métastable par rapport à la thénardite et supersaturée par rapport à la mirabilite. [Flat02a].

1.1.4. Hygroscopicité

L'hygroscopicité est la capacité que possède une substance à attirer les molécules d'eau de l'air ambiant par absorption ou adsorption. Certains sels sont non-hygroscopiques, ou plus justement, très faiblement hygroscopiques, comme les composés du sulfate de calcium (gypse) [Char07]. D'autres sels, au contraire,

condensent facilement la vapeur d'eau de l'atmosphère couvrant ainsi les cristaux de sel d'un film d'eau du fait de la faible pression de vapeur existant au-dessus de leur solution saline saturée. Si ces cristaux absorbent une quantité d'eau suffisante, ils pourront alors passer en solution, c'est le phénomène de déliquescence. L'humidité relative à laquelle un sel délignesce est d'autant plus basse que le sel est soluble. Pour la plupart des sels, l'humidité de déliquescence décroît lorsque la température augmente car leur solubilité augmente [Stei05a].

1.2. Transport de l'eau et des sels dans les matériaux poreux

Les sels ne peuvent être transportés à l'intérieur des matériaux poreux que dissous en solution. Le transport des sels à travers un réseau poreux est donc lié aux phénomènes de transport de l'eau. Plusieurs publications ont été particulièrement utiles à la rédaction de cette section. [DeGe02] est remarquable pour la simplicité avec laquelle les phénomènes sont présentés, [Hall02] résume brillamment des décennies de recherche, enfin [Pend04] brille par sa concision et sa clarté.

1.2.1. Transport de l'eau

Imprégnation d'un matériau par l'eau liquide

L'eau peut pénétrer dans un matériau poreux soit sous forme liquide, soit sous forme de vapeur. A l'état liquide, deux mécanismes peuvent être mis en jeu, la capillarité et l'infiltration.

Dans le mécanisme de capillarité, le mouvement de l'eau à travers un matériau poreux non saturé est dû aux forces capillaires qui poussent l'eau à se déplacer vers les zones où son énergie libre sera la plus basse. Ainsi, lorsqu'un petit tube est mis en contact avec un liquide mouillant, le liquide s'élève dans ce tube si le tube mouillé a une énergie de surface (γ_{SL}) inférieure à celle du tube sec (γ_{SO}), le système diminuant son énergie lorsque la surface sèche est remplacée par la surface mouillée.

L'énergie E de la colonne de liquide de hauteur h dans un tube capillaire de rayon r (avec $r \ll h$) peut alors s'exprimer comme étant la somme du gain d'énergie de surface provenant du mouillage et du coût de l'énergie potentielle due à la gravité provenant de l'élévation du liquide dans le tube. En considérant le pore comme un cylindre parfait, l'énergie peut alors être exprimée par :

$$E = -2\pi rh(\gamma_{SO} - \gamma_{SL}) + \frac{1}{2}\pi r^2 h^2 \rho g \quad (1.3)$$

r : rayon du tube capillaire [m]

h : hauteur de la montée du liquide [m]

γ_{SO} : tension interfaciale solide-air [$N.m^{-1}$]

γ_{SL} : tension interfaciale solide-liquide [$N.m^{-1}$]

ρ : masse volumique du liquide [kg.m^{-3}]

g : accélération de la pesanteur [m.s^{-2}]

De plus, les forces capillaires à la triple interface air-solide-liquide sont à l'équilibre (relation de Young), soit,

$$\gamma_{SO} - \gamma_{SL} = \gamma \cos \theta \quad (1.4)$$

γ : tension interfaciale liquide-air [N.m^{-1}]

θ : angle de contact à l'équilibre entre le liquide et le solide [$^\circ$]

La hauteur de la montée capillaire H [m] correspond alors au minimum de l'énergie de la colonne de liquide, soit $E=0$. En utilisant (1.4), la relation (1.3) permet d'obtenir :

$$H = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r} \quad (1.5)$$

On voit donc que la hauteur de la montée capillaire est d'autant plus grande que le rayon du tube capillaire (que l'on assimilera à un pore) est petit.

L'eau liquide peut également s'introduire dans un matériau poreux par infiltration, la force principale mise en jeu sera alors la gravité. La pénétration de l'eau de pluie dans le mur d'un bâtiment est un exemple classique. Ce mécanisme ne rentrant pas en jeu dans les expériences de laboratoire présentées ici, il ne sera pas développé plus en avant.

Imprégnation d'un matériau par l'eau vapeur

A l'état vapeur, l'eau est introduite principalement par deux mécanismes, par condensation, à la surface et à l'intérieur (condensation capillaire ou micro-condensation) du matériau, et par hygroscopicité (absorption ou adsorption de molécules d'eau).

Lors de la condensation capillaire, l'eau contenue dans l'air est transférée au matériau poreux lors d'un changement de phase qui a lieu par nucléation de gouttes d'eau liquide et de films sur la surface des plus petits pores du matériau. Une fois la nucléation initiée, la vapeur d'eau continue à diffuser dans le réseau poreux et à se condenser sur des ménisques existants jusqu'à ce que les pressions de vapeur intérieure et extérieure soient à l'équilibre. A une telle pression de vapeur correspond une humidité relative d'équilibre. Le phénomène de condensation capillaire existe pour tous les matériaux poreux à différents degrés.

La pénétration de l'eau dans un matériau poreux par hygroscopicité est un processus séparé de la condensation capillaire. L'hygroscopicité est la capacité de certains matériaux à absorber ou adsorber les molécules d'eau de l'air ambiant et puis à les relâcher. Elle ne dépend pas de la porosité du matériau. Certains matériaux, comme le bois, sont naturellement hygroscopiques mais un matériau initialement non hygroscopique peut le devenir s'il contient des sels hygroscopiques. Si ces matériaux sont exposés à une

humidité relative élevée, des molécules d'eau diffuseront dans le matériau poreux et se condenseront jusqu'à ce que tout le sel présent soit dissous et que la concentration de la solution saline corresponde à une pression de vapeur en équilibre avec l'atmosphère extérieure [Hall02].

Ce phénomène aboutira donc à l'augmentation de la teneur en eau du matériau en présence de sels [Bonn99]. Une des conséquences de la présence de sels hygroscopiques est l'amplification des phénomènes de dilatation des matériaux due à l'absorption d'eau. On notera ici que l'on parle de dilatation hygrique lorsque de la vapeur d'eau est absorbée et de dilatation hydrique lorsque celle-ci est produite par l'eau liquide [Char00].

Transport au sein du matériau

Une fois à l'intérieur du matériau poreux, l'eau peut se déplacer sous forme liquide par capillarité et/ou sous forme vapeur par diffusion selon la teneur en eau du matériau. Lorsque un matériau mouillant contient suffisamment d'eau liquide pour que l'eau contenue dans les pores soit interconnectée, l'eau sera majoritairement transportée par capillarité sous l'influence d'un gradient de teneur en eau et/ou de température. On peut noter que si le matériau est partiellement saturé, il y aura également transport de l'eau sous forme vapeur par diffusion, cependant au vue de la différence de cinétique entre les deux phénomènes, la contribution de la diffusion au transport de l'eau est généralement négligée.

Lorsque la teneur en eau du matériau décroît, il arrive un moment où les capillaires remplis d'eau ne sont plus connectés entre eux et le transport d'eau s'effectuera alors principalement par diffusion de la vapeur d'eau. La teneur en eau (θ) qui correspond au point de transition entre les deux mécanismes de transport est appelée teneur en eau critique (*critical moisture content* CMC, θ_c). Ce paramètre est une constante pour un matériau donné et dépend essentiellement de sa porosité et de sa distribution de taille de pores [Snet97].

Séchage

Un événement particulier mettant en jeu les phénomènes de transport d'eau dans les matériaux poreux est le séchage [Cous00, Prat02, Prat07, Shah07]. Le séchage est la diminution de la teneur en eau d'un matériau par le transfert de l'eau des pores du matériau vers l'air ambiant. Le séchage peut donc se décomposer en plusieurs phénomènes distincts : transport du liquide à l'intérieur du matériau poreux, changement de phase liquide-vapeur, transport de la vapeur à l'intérieur du matériau et transfert de la vapeur de la surface du matériau poreux à l'air environnant [Hall02].

Dans des conditions extérieures stables, il est bien établi dans la littérature scientifique que le séchage d'un matériau poreux initialement saturé a lieu en deux phases, souvent appelées période à taux d'évaporation constant (*constant drying rate period* CRP ou phase I) et période à taux d'évaporation décroissant (phase II). Pour les matériaux de construction, la mise en évidence de ces deux phases remonte au moins à l'article de Cooling de 1930 sur le séchage des briques [Cool30 cité par Hall02].

Pendant la première phase, la teneur en eau du matériau est élevée et il existe une continuité du liquide à l'intérieur du matériau jusqu'à sa surface extérieure. Le front d'évaporation se situe à la surface du matériau, qui est donc humide. Le transport capillaire de l'eau liquide est le mécanisme dominant ce qui permet un transfert d'eau rapide. Le taux d'évaporation de la phase I (r_I) est alors contrôlé par les conditions extérieures (humidité, température, ventilation, etc.) selon l'expression suivante :

$$r_I = -\rho_e \frac{MD_e}{RT} \left(\frac{dp}{dx} \right) \quad (1.6)$$

ρ_e : densité de l'eau liquide [kg.m^{-3}]

M : masse molaire de l'eau [kg.mol^{-1}]

D_e : coefficient de diffusion de la vapeur de eau dans le gaz [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$]

R : constante des gaz parfaits [$8,317 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$]

T : température [K]

dp/dx : gradient de vapeur [Pa.s^{-1}]

Lorsque la teneur en eau du matériau devient inférieure à la teneur en eau critique, le séchage passe alors à la deuxième phase. Pendant la deuxième phase, le transport de l'eau liquide à l'intérieur du matériau vers la surface n'est plus suffisant pour compenser la perte d'eau par évaporation. Le front de séchage pénètre à l'intérieur du matériau. La vitesse de séchage diminue fortement car elle devient limitée par le mécanisme de diffusion de l'eau en phase vapeur au sein du matériau, phénomène de transport beaucoup plus lent. La vitesse de séchage est alors principalement contrôlée par les interactions internes de l'eau et du matériau et devient quasi indépendante des conditions extérieures.

1.2.2. Transport des sels

Les sels sont transportés à l'intérieur d'un matériau poreux en tant qu'ions dissous dans l'eau liquide. Deux modes de transport principaux des ions en solution existent, l'advection (aussi appelé convection) et la diffusion. L'advection est le transport des ions par l'eau liquide sous l'effet d'un gradient de température et/ou de teneur en eau. La diffusion est le transport des ions au sein de l'eau liquide sous l'effet d'un gradient de concentration. Le mécanisme de diffusion vise à égaliser la concentration des ions en tout point d'une solution.

Pendant le séchage d'un matériau poreux, l'eau liquide est transportée jusqu'à la surface d'évaporation. Si le matériau est saturé par une solution saline, les ions seront donc également transportés par l'eau vers le front d'évaporation par advection. Au fur et à mesure que l'eau s'évapore à la surface, la concentration des ions à cet endroit augmente jusqu'à excéder la solubilité du sel. Il y aura alors nucléation et croissance des cristaux de sel au front d'évaporation. En même temps, la diffusion va avoir tendance à rétablir une concentration uniforme des ions en tout point de la solution. Par diffusion, les ions seront donc, au

contraire, transportés du front d'évaporation vers l'intérieur du matériau, dans la direction opposée à celle de l'advection.

On voit ainsi que lors du séchage d'un matériau poreux imprégné d'une solution saline, il existe une compétition entre les mécanismes d'advection et de diffusion pour le transport des ions. Cette compétition a été caractérisée par le nombre de Peclet (Pe) [Pel02, Huin02]. Le nombre de Peclet est un nombre sans dimension qui est défini comme étant le rapport entre le transport par advection et le transport par diffusion des ions au sein du liquide au cours du séchage des échantillons :

$$Pe = \frac{|U| \times L}{D} \quad (1.7)$$

U : vitesse de l'eau [m.s⁻¹]

L : longueur caractéristique du système [m]

D : diffusivité de l'ion [m².s⁻¹]

Si $Pe \gg 1$, l'advection est le phénomène prédominant du transport des ions. Au contraire, lorsque $Pe \ll 1$, la diffusion prédomine.

La présence des ions modifie les propriétés de l'eau pure. La tension de surface, la densité et la viscosité d'une solution saline dépendront ainsi de sa concentration en sel. Ces effets sont souvent négligés et le transport d'une solution saline à l'intérieur d'un matériau poreux est souvent traité comme celui de l'eau pure. Cependant, ces modifications peuvent avoir des conséquences importantes. Par exemple, du fait de la modification des propriétés de mouillage par rapport à celles de l'eau pure, une solution saline aura tendance à créer un film liquide plus important à l'intérieur des pores. La présence de ce film de solution saline pourra modifier la morphologie de croissance des cristaux à l'intérieur des pores, ce qui aura des répercussions sur la détérioration du matériau par les sels.

Un mécanisme particulier de transport des sels est celui lié au phénomène localisé, observé depuis longtemps [Hazl36], de « sel grimant » (*creeping*). La cristallisation de sel sur les bords d'un film de solution crée une structure cristalline microporeuse dans laquelle la solution saline peut être transportée par capillarité. Ce transport déplace alors le lieu de cristallisation future aux bords des cristaux déjà formés. Le sel peut ainsi « grimper » le long des parois d'un récipient contenant une solution saline bien au-delà de la surface de la solution initiale. Ce dernier mécanisme est rarement évoqué dans la littérature, probablement à cause de la difficulté à modéliser le phénomène, mais Pühringer considère qu'il est l'un des mécanismes de transport des sels à l'intérieur des matériaux poreux qu'il faut prendre en compte [Pühr83].

Enfin, dans le cas particulier où la solution saline est soumise à un champ électrique, un mécanisme additionnel de transport des ions existe, l'électro-migration. Les ions étant des espèces chargées, ils se déplaceront sous l'effet d'un champ électrique, les anions, qui portent une charge négative, allant vers

l'anode (chargée positivement), les cations, qui portent une charge positive, allant vers la cathode (chargée négativement). Ce mode de transport a été exploité dans un certain nombre de traitements de dessalement.

1.3. Mécanismes de détérioration proposés

En dépit de la vaste littérature consacrée à la détérioration par les sels, il n'existe toujours pas de consensus sur le ou les mécanismes mis en jeu. Au cours des ans, un certain nombre d'hypothèses ont été formulées qui ont conduit à des modèles, mais ces derniers n'expliquent pas toujours les phénomènes de détérioration observés. La section suivante tente de fournir un bref résumé, en partie chronologique, des théories avancées en commençant par la principale force évoquée, la pression de cristallisation, avant d'aborder la question de l'existence d'une pression d'hydratation, puis la contribution possible des phénomènes de dilatation thermique et hydrique et les interactions potentielles entre les différents mécanismes, pour conclure sur question de la localisation de la cristallisation dans les pores d'un matériau.

1.3.1. Pression de cristallisation

La théorie la plus répandue et la plus acceptée pour expliquer la détérioration des matériaux poreux par les sels considère que la croissance des cristaux de sel à l'intérieur du réseau poreux exerce sur les parois des pores une pression, appelée pression de cristallisation, qui est responsable de l'endommagement du matériau lorsqu'elle excède la résistance à la rupture par traction de ce dernier.

Equation de Correns

L'existence d'une pression de cristallisation est débattue depuis le XIX^e siècle. Thomson est l'un des premiers à étudier ce problème d'un point de vue thermodynamique [Thom62 cité par Lube06a]. Il affirme qu'un cristal soumis à une pression linéaire possède une solubilité plus élevée qu'un cristal qui ne l'est pas. En d'autres termes, dans une solution, un cristal soumis à une pression est en équilibre avec une solution qui serait considérée comme sursaturée pour un cristal non soumis à cette pression (cristal libre). C'est cependant Correns qui fit œuvre de pionnier en étant le premier, non seulement à proposer une équation thermodynamique de la pression de cristallisation [Corr26], mais aussi à essayer de la quantifier expérimentalement [Corr39]. Il faut noter que c'est généralement son article clair et concis de 1949 [Corr49] qui est cité en référence du fait de sa publication en anglais. Ce dernier est cependant largement basé sur l'article en allemand publié dix ans auparavant, beaucoup plus riche en détails.

Correns propose une équation, depuis devenue célèbre, reliant la pression de cristallisation exercée par un cristal de sel au degré de sursaturation de la solution dans laquelle il croît :

$$P = \frac{RT}{V_0} \times \ln\left(\frac{c}{c_s}\right) \quad (1.8)$$

P : pression exercée par la croissance des cristaux, c'est-à-dire pression de cristallisation [MPa]

R : constante des gaz parfaits [8,317 J.K⁻¹.mol⁻¹]

T : température [K]

V₀ : volume molaire du sel cristallisé [cm³.mol⁻¹]

c/c_s : rapport de sursaturation de la solution en contact avec le cristal

c : concentration de la solution en contact avec le cristal sous pression (donc sursaturée) [mol.cm⁻³]

c_s : concentration de la solution saturée [mol.cm⁻³]

Correns pose deux conditions de validité pour son équation. Tout d'abord, un cristal ne peut croître sous pression que si un fin film de solution sursaturée est maintenu à l'interface entre le cristal et la surface par laquelle est exercée la pression. L'existence de ce film est déterminée par la relation entre les différentes tensions de surface. La tension de surface entre le cristal et la paroi du pore (γ_{CS}) doit être supérieure à la somme des interfaces entre le cristal et la solution (γ_{CL}) et entre la solution et la paroi du pore (γ_{LS}), soit :

$$\gamma_{CS} > \gamma_{CL} + \gamma_{LS} \quad (1.9)$$

La deuxième condition est qu'il n'y ait pas de cristaux non soumis à une pression dans la solution et cela afin qu'elle reste sursaturée.

Correns propose également une vérification expérimentale de sa théorie. Il obtient la valeur de la pression que génère la croissance d'un cristal de sulfate d'aluminium en fonction du taux de sursaturation de la solution en mesurant à l'aide d'une balance très sensible le poids soulevé par le cristal. Les données présentées par Correns affichent cependant une déviation significative par rapport aux valeurs théoriques pour des rapports de sursaturation supérieur à 1,3, avec déjà plus de 25% d'écart entre théorie et expérience pour c/c_s = 2.

Comme l'on fait remarquer Duttlinger et Knöfel [Dutt93], l'équation proposée par Correns n'est valable que pour des rapports de sursaturation faibles pour lesquels la pression développée n'est pas suffisante pour détériorer les matériaux poreux de construction courants. En effet, lorsque la pression augmente, la solubilité du sel augmente aussi (principe de Le Chatelier), ce qui diminue le rapport de sursaturation [Char00].

On peut aussi remarquer que cette équation ne fait pas intervenir de paramètres liés au sel (agencement des atomes du système cristallin, tension de surface entre le cristal et la paroi du pore, etc.) ou au milieu poreux (taille des pores, etc.) alors que des observations empiriques attestent que des pierres ayant des porosités différentes ne sont pas endommagées par les sels au même degré.

Presque 70 ans après sa publication, Flatt et ses collègues ont offert une traduction en anglais, accompagnée d'une critique détaillée, de l'article de Correns et Steinborn [Corr39], véritable jalon dans l'étude de la détérioration des matériaux poreux par les sels [Flat07]. Ils reviennent en particulier sur les

points que Correns a négligé de prendre en compte dans son calcul : le sel étudié (alum de potassium) n'est pas de nature monomoléculaire, c'est un sel hydraté ; les activités des ions et de l'eau ont été négligées ; et le montage expérimental produit une condition de non-équilibre.

Equation de Wellman et Wilson

Presque trente ans après Correns, Wellman et Wilson [Well65, Well68] ont proposé une autre approche pour calculer la pression de cristallisation en s'appuyant sur les modèles de détérioration par le gel développés notamment par Everett [Hone59, Ever61].

Wellman et Wilson partent du fait que l'énergie libre d'un solide s'accroît avec sa surface. Par conséquent, pour garder l'énergie libre d'un système minimum, ses interfaces doivent aussi chercher à se minimiser. Le travail nécessaire à la croissance du cristal de sel par une de ses faces, $(P_l - P_s) dV$, doit donc être égal au travail demandé pour augmenter la surface, $\gamma_{CL} dA$, soit :

$$P_l - P_s = \gamma_{CL} \frac{dA}{dV} \quad (1.10)$$

P_l : pression dans le liquide [atm]

P_s : pression dans le solide [atm]

V : volume du cristal [cm³]

A : surface du cristal [cm²]

γ_{CL} : tension interfaciale entre la face du cristal et la solution saturée [dyn.cm⁻¹]

Ils en déduisent que la cristallisation démarre dans les grands pores en utilisant la solution saline provenant des petits pores. Une fois les plus gros pores remplis, les cristaux de sel ne croissent pas dans les pores plus petits car c'est thermodynamiquement défavorable, l'augmentation de l'aire du cristal serait trop importante par rapport au petit accroissement en volume. Par conséquent, les cristaux dans les gros pores continuent à croître, générant une pression contre les parois des pores et conduisant à la détérioration du matériau. En supposant une géométrie sphérique des pores, ils proposent alors d'exprimer l'excès de pression (pression de cristallisation) qui peut se développer dans un grand pore connecté à un petit pore par :

$$\Delta P = 2\gamma_{CL} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) \quad (1.11)$$

ΔP : pression de cristallisation [dyn.cm⁻²]

γ_{CL} : tension interfaciale entre la face du cristal et la solution saturée [dyn.cm⁻¹]

r : rayon du petit pore [cm]

R : rayon du grand pore [cm]

Ce modèle est en accord avec certaines observations qui localisent les cristaux de sel dans les grands pores de diamètre 1-10 μm [Zehn89]. Il prédit également que les matériaux poreux possédant des grands pores

connectés à des pores plus petits seront les plus sensibles à la détérioration par les sels, un fait largement accepté dans la littérature [Rodr99].

A la différence de l'équation de Correns qui fait intervenir le taux de sursaturation dans les pores, une donnée difficilement accessible expérimentalement, l'équation de Wellman et Wilson exprime la pression de cristallisation en fonction du rayon des pores, une donnée mesurable par des moyens expérimentaux.

La pression de cristallisation prédite par ce modèle pour quatre grès ayant des distributions de taille de pores connues a ainsi été comparée aux résultats de tests expérimentaux de cristallisation [Fitz82]. Les valeurs théoriques ne reflétant pas les résultats expérimentaux, les auteurs ont alors proposé un facteur correctif qui tient compte, non seulement du rayon des pores, mais de leur volume respectif. Ce facteur est sans signification thermodynamique mais il augmente l'importance des petits pores.

Certains ont aussi fait remarquer [Rodr99] que ce modèle est basé sur celui développé pour calculer la pression exercée par l'eau lors du gel. Or les phénomènes de gel et de cristallisation des sels ne sont pas identiques. En particulier le modèle du gel d'Everett est valable pour des interactions gaz-liquide et liquide-liquide et n'a pas été validé pour les solides (cristaux de sel). Ils notent également que ce modèle n'explique pas pourquoi certains sels causent plus de détérioration que d'autres.

Développements récents

Plusieurs auteurs ont récemment proposé de nouveaux modèles théoriques pour expliquer la détérioration provoquée par la cristallisation des sels dans les matériaux poreux [Sche99, Flat02a, Stei05b&c, Sche04, Cous06]. Ils offrent un calcul de la pression de cristallisation qui s'appuie sur les travaux de Correns et de Wellman et Wilson en considérant à la fois le degré de sursaturation de la solution et l'effet de la courbure de l'interface cristal-liquide, reconnaissant que leurs approches sont équivalentes, c'est-à dire que la sursaturation limite aussi la pression maximum dans le modèle de Wellman et Wilson.

Tous les modèles proposés supposent une situation d'équilibre et considèrent un cristal cylindrique croissant dans un pore. Au départ, le cristal croît librement, cependant, lorsque sa surface s'approche des parois, des forces répulsives évitent le contact et le cristal continue de croître dans les directions où il n'est pas contraint. L'argument clé est de considérer que les extrémités libres (non contraintes) et les bords du cristal soumis à une pression sont en contact avec une solution saline de même concentration, du fait de la diffusion. Cela conduit à une concentration saline sur les cotés du cristal qui est plus importante que ce que demande la courbure locale (d'après l'équation de Freundlich) et produit une force poussant à la croissance du cristal vers les parois du pore. En croissant, le cristal exerce sur les parois du pore une contrainte radiale qui est la source de détérioration. Scherer ajoute que la détérioration n'est pas due à la cristallisation dans un seul pore mais à la croissance des cristaux dans toute une région du réseau poreux [Sche99].

En utilisant le modèle proposé par Scherer, il a été calculé qu'une pression susceptible de détériorer un matériau poreux, c'est-à-dire dans l'échelle des mégapascals, ne peut se développer que dans des très petits pores, d'un diamètre inférieur à 10-50nm [Ste05c], ou même inférieur à 4nm dans le cas du chlorure de sodium [Flat02a]. Or de telles tailles de pores sont généralement inexistantes dans les matériaux poreux traditionnels (pierre, brique, mortier de chaux).

Plus récemment, Scherer a poursuivi ses calculs en s'intéressant notamment aux situations spécifiques de montée capillaire et d'évaporation que l'on trouve couramment dans les bâtiments et aux cycles d'humidification-séchage souvent utilisés pour tester la résistance des matériaux [Sche00, Sche04]. Il a ainsi étendu son approche à des situations de non-équilibre qui pourraient expliquer pourquoi des détériorations sont observées dans la réalité dans des matériaux ne possédant pas de pores nanométriques. Il propose d'une part que des contraintes temporaires peuvent se créer lorsque les ions du sel diffusent des cristaux sous contrainte vers les cristaux non contraints. D'autre part, il suggère que dans une situation d'évaporation rapide, la solution dans les pores devient discontinue et l'ensemble du cristal n'est donc plus en contact avec la solution saline. Seul un film de solution est piégé entre le cristal et les parois du pore alors que les extrémités libres du cristal sont en contact avec l'air. Dans ces conditions, les ions ne peuvent plus diffuser vers les zones où le cristal peut encore croître sans contrainte, ce qui conduit à un très haut taux de sursaturation dans le film de solution. Cela expliquerait le développement de pressions importantes dans des pores plus grands. Poursuivant ces travaux, Flatt a développé le calcul théorique de ce fort taux de sursaturation pour quantifier la pression de cristallisation générée par le sulfate de sodium [Flat02a].

Steiger complète cette approche en utilisant les potentiels chimiques des faces contraintes et non contraintes des cristaux confinés [Ste05b]. Il souligne particulièrement l'importance des facteurs cinétiques, tels que les taux d'évaporation ou de refroidissement, dans le processus de cristallisation qui ne doit pas être considéré comme ayant lieu à l'équilibre. En accord avec Scherer, Steiger reconnaît que des fortes pressions peuvent être générées de façon transitoire lors de phénomènes d'évaporation ou de refroidissement rapides. Il propose aussi une approche pour appréhender le fait que la géométrie des pores, et donc des cristaux qui y croissent, n'est pas régulière [Ste05c].

Ces derniers modèles ne permettent cependant pas encore d'expliquer certaines observations. Par exemple, la raison pour laquelle différents sels cristallisent dans des pores de tailles différentes et causent des dommages différents, comme il a été montré expérimentalement pour le sulfate de sodium et le chlorure de sodium [Rodr99], n'est pas encore élucidée. Plusieurs expériences ont également montré que le chlorure de sodium atteint difficilement une sursaturation suffisante pour développer une forte pression de cristallisation qui expliquerait les détériorations observées [Rodr99, Pel02, Rijn04, Ste05b]. La prise en compte de la structure réelle du réseau poreux dans les calculs de la pression de cristallisation est aussi un domaine qui commence seulement à être défriché.

Finalement, ces modèles thermodynamiques n'ont encore qu'imparfaitement intégré les phénomènes cinétiques, en particulier la vitesse de croissance des cristaux [Char05]. Or celle-ci influence directement leur morphologie et le degré de détérioration du matériau, comme l'a confirmé des expériences in situ [vonK01]. C'est également la différence entre la cinétique d'hydratation-déshydratation du carbonate de sodium et celle du sulfate de sodium, deux sels de solubilité proche, qui semble être responsable de la différence entre les dommages induits par ces deux sels [DeFr05].

1.3.2. Pression d'hydratation

Un second phénomène, l'hydratation, a longtemps été tenu pour responsable de la détérioration des pierres par les sels. Mortensen est le premier à avoir remis en cause le parallèle fait entre le mécanisme de la cristallisation des sels et celui du gel, soulignant que les cristaux de sel occupent un volume moindre que celui la solution saturée [Mort33]. Il propose comme mécanisme de détérioration, l'hydratation, phénomène qui entraîne l'augmentation du volume molaire des cristaux de sel et offre une équation pour calculer la pression d'hydratation.

L'augmentation de volume lors de l'hydratation d'un sel peut en effet être importante. Par exemple, le cristal anhydre de thénardite (Na_2SO_4) a un volume molaire de $53,3 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ alors que le sel decahydraté, la mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$), a un volume molaire de $217,7 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ [Verg01b].

Cette approche, qui peut sembler intuitive, n'a pas été remise en question pendant près de 60 ans même si durant cette période les quelques expériences menées pour valider cette théorie se sont révélées peu concluantes [Dutt93]. Cette approche utilise un raisonnement similaire à celui qui était appliqué à la détérioration des matériaux par le gel, qui rendait l'augmentation de volume responsable de la détérioration. Or dans un travail pionnier, Taber [Tab29] montra que les mêmes phénomènes de détérioration sont observés avec l'eau, dont le volume augmente au gel, et avec des solvants organiques (benzène, nitrobenzène, etc.) qui se contractent au gel.

Des expériences plus récentes sur l'hydratation du sulfate de sodium [Char92] ont permis de formuler une hypothèse qui a été confirmée par la suite par des études au MEB environnemental [Rodr99]. Ainsi, l'hydratation de ce sel ne se produit pas par l'absorption de molécules d'eau par le cristal anhydre solide mais par dissolution de ce cristal et recristallisation du sel hydraté à partir de la solution. L'hydratation ne serait donc qu'un cas particulier de cristallisation : la cristallisation d'un hydrate à partir d'une solution saline. Un développement théorique de ces observations a été exposé récemment [Flat02a] qui se base sur le modèle thermodynamique de la croissance des cristaux dans les milieux poreux de Scherer [Sche99, Sche00]. Ce travail a confirmé que la pression d'hydratation n'existe pas en temps que telle et qu'elle n'est qu'un cas particulier de la pression de cristallisation.

1.3.3. Dilatation thermique différentielle

Dans le domaine de la détérioration par les sels, peu d'attention a été prêtée au fait que les cristaux de sel et le matériau poreux répondent généralement différemment aux variations de température et d'humidité.

La détérioration par les sels a été étudiée dans des environnements désertiques où l'amplitude thermique quotidienne peut être très importante et il a été suggéré que la différence de dilatation thermique entre le sel et le matériau poreux soit une des causes de détérioration [Cook68, Smit94].

Cette différence peut être en effet importante. Par exemple, l'augmentation de volume de l'halite (NaCl) entre 0 et 100°C est d'environ 0,9 %, alors que celle des granites ou de la calcite (CaCO_3) est de l'ordre de 0,3% [Goud97].

Certaines études semblent valider cette hypothèse [Lars90, Cook94] alors que d'autres n'ont pu produire de détériorations suffisantes par de seuls changements de température [Goud74]. Certains auteurs ont fait remarquer que la différence de dilatation thermique ne peut être la cause principale de la détérioration par les sels car un endommagement peut avoir lieu à température constante [Dutt93]. De plus, ce phénomène ne peut exister que dans un modèle où les cristaux de sel sont attachés aux parois des pores, ce qui est encore sujet à débat.

1.3.4. Dilatation hydrique différentielle

Pühringer a suggéré que la détérioration par les sels puisse avoir pour origine la répétition des cycles d'absorption-désorption d'eau par les cristaux de sel eux-mêmes, phénomènes qui s'accompagnent d'un changement volumétrique (dilatation hydrique) [Pühr83, Pühr85a, Pühr96]. D'après ses observations, les cristaux ne remplissent pas entièrement les pores (alors que c'est une condition requise pour la détérioration dans la plupart des théories actuelles) mais ils sont localisés au niveau de leurs parois auxquelles ils adhèrent. Des changements de dimension de la structure cristalline des sels par dilatation hydrique généreraient alors des contraintes dans le matériau.

Comme pour la dilatation thermique, certains auteurs rejettent cette hypothèse car ils considèrent que les cristaux de sel n'adhèrent pas directement aux parois des pores mais en sont séparés par un fin film de solution [Dutt93]. Il faut noter qu'aucun modèle mathématique n'a été développé pour calculer les contraintes développées lors d'un tel mécanisme, modèle qui pourrait être testé expérimentalement.

D'autres chercheurs ont proposé un mécanisme plus complexe d'augmentation de la dilation hydrique des pierres en présence de sel. Les premières études sur ce sujet ont porté sur le cas particulier des pierres contenant des argiles gonflantes. Plusieurs auteurs ont constaté sur des grès [McGr84] et sur un calcaire égyptien [Rodr97, Rodr98] qu'un effet de synergie existe entre les argiles naturellement contenues dans ces pierres et les sels qui produit une détérioration supérieure à celle attendue pour ces éléments pris

séparément. Ainsi, le calcaire égyptien montre une dilatation hydrique très important (3% par immersion dans l'eau) qui ne peut être attribuée qu'au seul gonflement des argiles.

D'autres études ont essayé de quantifier spécifiquement l'effet de la présence du seul sel sur la dilatation des matériaux poreux en étudiant les changements de dimension de pierres artificiellement salées sous l'effet de cycles d'humidité relative [Wend93b, Snet97]. Les expériences ont montré que les pierres non contaminées se dilatent quand l'humidité augmente et se contractent lorsqu'elle diminue et ceci de façon entièrement réversible. À l'inverse, les pierres contaminées par du chlorure de sodium se dilatent lors de la diminution de l'humidité et se contractent avec son augmentation. Cette dilatation est aussi beaucoup plus forte et augmente avec le nombre de cycles alors que le retrait reste constant à chaque cycle. Ceci aboutit à une augmentation irréversible de la dimension des pierres avec la répétition des cycles d'humidité relative. Une expérience plus récente sur des briques naturellement contaminées en sel a confirmé ce comportement sur un autre type de matériau [Wend02].

Plus récemment, une étude détaillée portant sur la dilatation-contraction de matériaux poreux contaminés par les sels a été menée [Lube06a&c]. Elle a montré que la présence de chlorure de sodium (NaCl) aboutit à la dilatation irréversible du matériau lorsque les variations de l'humidité relative franchissent la valeur de l'humidité relative d'équilibre (HR_{eq}) du sel. Si ces mêmes échantillons ne contiennent pas de sel ou si le cycle d'humidité relative ne franchit pas l' HR_{eq} du sel, les phénomènes de dilatation existent mais sont complètement réversibles. Ces observations ont été vérifiées pour deux autres sels hygroscopiques ne possédant pas d'hydrates ($NaNO_3$ et KCl).

Ce comportement est attribué au développement d'une contrainte de cisaillement dans le matériau poreux lors de la cristallisation du sel, contrainte due aux différences de dilatation entre des zones contenant des concentrations différentes de sel. En effet, des observations au MEB environnemental montrent que le NaCl cristallise sous la forme d'une couche le long des parois des pores et augmente localement le coefficient de dilatation du matériau. Lorsqu'un inhibiteur de cristallisation est ajouté au système, celui-ci empêche l'adhésion des cristaux de sel aux parois des pores et la présence du sel ne produit plus de dilatation irréversible. Il est aussi intéressant de noter qu'une contamination avec du sulfate de sodium ne produit pas de dilatation significative au séchage. Ceci est peut être lié à une morphologie différente des cristaux de ce sel qui croissent en aiguilles.

1.3.5. Synergie entre la présence de sel et d'autres facteurs de détérioration

Plusieurs mécanismes de détérioration peuvent potentiellement entrer en jeu de façon concomitante. Il peut donc exister une synergie entre les différents facteurs de détérioration.

Des études ont ainsi montré que la présence de sel amplifie le gonflement des argiles [McGr84] mais aussi le phénomène de gel [Will81]. Non seulement le type de sel mais aussi la concentration de la solution saline, influence la quantité de glace formée et donc l'ampleur des détériorations [McGr82].

Il a aussi été montré sur des pierres soumises à différents tests de vieillissement accéléré que la présence d'un biofilm augmente la détérioration par les sels [Papi00, May03]. Il y a alors synergie entre les processus physiques et biologiques de détérioration.

Le fait que la résistance des matériaux diminue lorsqu'ils sont saturés d'eau a été peu pris en considération [Rodr99]. La présence de la solution saline dans le réseau poreux tend ainsi à réduire la résistance mécanique de la pierre, notamment car elle augmente le taux de propagation des fractures. La cristallisation des sels serait donc d'autant plus destructive que le milieu poreux est imprégné d'une solution saline.

1.3.6. Taille des pores et cristallisation des sels

La taille des pores dans lesquels les sels cristallisent préférentiellement au sein d'un matériau ne fait pas aujourd'hui l'objet d'un consensus.

D'après des considérations thermodynamiques, les cristaux croîtraient dans les grands pores aux dépens des cristaux situés dans les petits pores [Well65, Well68, Fitz82]. Cette approche a été critiquée car elle ne prend pas en compte le fait qu'au fur et à mesure de son évaporation, la solution saline se déplace des grands pores vers les petits sous l'effet des pressions capillaires [Rodr99]. Le drainage des grands pores aboutit à la concentration de la solution saline dans les pores plus petits. L'évaporation de la solution entraînant la précipitation du sel, la cristallisation commencerait alors dans les petits pores.

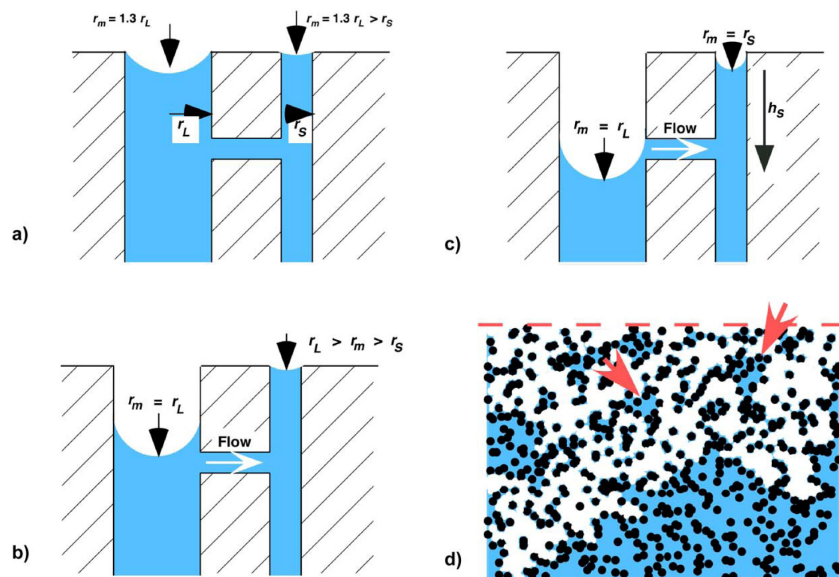


Figure 1.4. Un grand pore (rayon r_L) et un petit pore (rayon r_S) sont connectés à la surface d'un matériau poreux. (a) Lorsque le liquide s'évapore, le rayon du ménisque (r_m) est le même dans chaque pore car sinon la différence de pression capillaire induirait un transfert jusqu'à ce que les pressions s'équilibrent. (b) Si l'humidité relative est suffisamment faible pour que $r_m < r_L$, le liquide sera drainé du grand pore vers le petit pore. (c) Lorsque la profondeur du grand ménisque atteint h_S , le transport du liquide vers le petit pore devient plus faible que le taux d'évaporation et le petit pore commence à se drainer. (d) Dans un matériau ayant une large gamme de tailles de pores, il peut se créer des poches isolées de liquide (flèches) lors de la progression du front de séchage lorsque le diamètre de l'embouchure des pores situés à la périphérie de ces poches est petit. Lorsque l'humidité relative locale devient suffisamment basse pour que le ménisque pénètre l'embouchure de ces pores, la poche sèchera [Sche04].

Scherer montre dans son modèle que même si la cristallisation commence dans les petits pores, il y aura ensuite un transfert vers les plus gros pores [Sche04] (Figure 1.4). En effet, la présence d'hétérogénéités permet probablement la nucléation des cristaux dans des pores de tailles différentes simultanément. Cependant, au fur et à mesure que la croissance des cristaux consomme la sursaturation de la solution en sel, les plus petits cristaux vont se dissoudre en faveur des plus gros car ils sont plus solubles. Un cristal dans un petit pore est en effet en équilibre avec une solution saline plus concentrée que celui dans un gros pore. Si des pores de tailles différentes sont voisins, les ions diffuseront alors du petit pore vers le gros pore. Le plus petit cristal commencera alors à se dissoudre et le plus gros à croître en consommant les ions qui diffusent vers lui. Au sein d'un réseau de pores remplis de solution saline, il y aura donc une redistribution graduelle des cristaux de sel des petits pores vers les pores plus grands.

Les travaux expérimentaux menés jusqu'à présent n'ont pas permis de valider les prédictions des modèles théoriques concernant la localisation de la cristallisation [Ross91]. Certaines observations concluent que les sels commencent à cristalliser dans des pores de diamètre 1-10 μ m [Zehn89] et d'autres qu'ils cristallisent préférentiellement dans des pores de taille inférieure à 15 μ m [Lars90], mais des expériences menées sur d'anciennes briques n'aboutissent pas à la même conclusion [Cane98]. Des observations plus récentes au MEB sur différents matériaux avant et après salage au chlorure de sodium n'ont toujours pas réussi à trancher la question [Lube06a&b].

1.3.7. Localisation de la cristallisation des sels dans un matériau poreux

La localisation de la cristallisation des sels à l'intérieur d'un matériau poreux dépend à la fois du sel et des conditions extérieures.

Il a été observé que certains sels ont plutôt tendance à cristalliser à la surface du matériau (efflorescence) alors que d'autres cristallisent plus souvent sous la surface du matériau (subflorescence) [Rodr96]. Des expériences d'évaporation de solutions salines dans des capillaires de verre ont montré que selon les propriétés interfaciales du sel mis en jeu, les cristaux ont tendance à se former à l'interface air-solution, à l'interface solide-solution ou à l'intérieur de la solution elle-même [Rodr99, Shah08]. Ces propriétés peuvent alors influencer le comportement macroscopique des sels, une tendance à l'efflorescence ou à la subflorescence.

Une étude récente sur le sulfate de sodium et le sulfate de magnésium a montré que les propriétés des solutions salines, en particulier leur viscosité, expliquent non seulement la différence de morphologie des cristaux formés mais aussi la localisation de la cristallisation et donc, le type de détérioration observée sur les pierres (détachement en plaque vers l'extérieur ou propagation de fractures intérieures) [Ruiz07].

Les conditions environnementales modifient les propriétés de transport de la solution saline donc également la localisation de la cristallisation des sels. Des expériences sur le sulfate de sodium ont ainsi mis en évidence qu'une humidité élevée pendant la cristallisation favorisait l'efflorescence du sel et une humidité basse, sa subflorescence [Rodr99]. Les auteurs expliquent cette observation en partie par les différences de vitesses d'évaporation et de sursaturation atteintes et en partie, par le fait que ce sont différentes formes du sulfate de sodium qui cristallisent.

Plus récemment, une étude sur des pierres imprégnées de chlorure de sodium s'est intéressée au facteur température [Gome07]. Les auteurs ont montré que le régime de chauffage affecte la localisation de la cristallisation du sel à l'intérieur d'une pierre possédant une forte microporosité. Un chauffage radiant favorise la subflorescence alors qu'un chauffage convectif favorise l'efflorescence. Ils notent au passage que l'utilisation d'un régime de chauffage uniquement convectif, donc favorisant l'efflorescence, dans la plupart des expériences menées en laboratoire a pour conséquence une sous-estimation du potentiel destructeur du chlorure de sodium, potentiel largement attesté sur des cas réels.

1.4. Sels dans les matériaux inorganiques poreux du patrimoine architectural

1.4.1. *Nature et origine des sels*

Parmi les nombreux sels existants dans la nature, seuls quelques dizaines sont fréquemment trouvés dans les maçonneries des monuments historiques [Arno91, Verg01a]. La grande majorité de ces sels sont des combinaisons de seulement dix ions, cinq anions : CO_3^{2-} (carbonate), SO_4^{2-} (sulfate), Cl^- (chlorure), NO_3^- (nitrate) et $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (oxalate) et cinq cations : Na^+ (sodium), K^+ (potassium), Ca^{2+} (calcium) Mg^{2+} (magnésium) et NH_4^+ (ammonium).

Les sources des sels présents dans les murs des bâtiments peuvent être très diverses. Si la nature des sels peut parfois renseigner sur leur provenance comme l'illustrent les exemples présentés ci-après, seules des études détaillées [Derb03, Vall06] peuvent préciser l'origine des sels de façon non équivoque.

Certains matériaux de construction contiennent naturellement des sels. Par exemple, des mortiers de chaux fabriqués à partir d'une pierre calcaire dolomitique renfermeront des sulfates. Tel est le cas du mortier utilisé pour la maçonnerie de la chaire de la cathédrale de Freiberg [Sied95a]. Certaines pierres contiennent aussi intrinsèquement des sels, c'est le cas du calcaire de Sigean utilisé pour le retable de Bethléem de la cathédrale de Narbonne [Rage96] ou de certains calcaires égyptiens [Core47, Gaur81, Helm90, Shoe90].

Les sels pénètrent fréquemment dans les maçonneries par la remontée capillaire d'eau naturellement chargée de sels provenant du sous-sol. Des cas particulièrement extrêmes de ce type de contamination existent en Australie [Spen01] où l'exemple de la ville d'Adelaïde est particulièrement connu [Youn95]. Un

cas très particulier est celui de la ville de Venise dont les bâtiments sont en permanence partiellement immergés dans l'eau salée de la lagune (parmi les nombreuses études de cas existantes voir par exemple [Fass94] sur la crypte de la basilique Saint Marc).

Mais la forte teneur en sel de l'eau du sous-sol peut aussi être la conséquence d'activités humaines. Les sels de déverglaçage répandus sur les routes en hiver se retrouvent absorbés en solution par les bâtiments alentours (église St Paul d'Esslingen [Gras91]). Les nitrates peuvent provenir de l'utilisation d'engrais chimiques (produits de traitements des vignobles dans l'église souterraine de Saint-Emilion [Vouv96]), de la proximité de tombes (façade de l'église Notre-Dame-la-Grande de Poitiers [Verg92]) ou d'infiltrations accidentelles d'eaux usées (peintures murales romanes de l'abbaye bénédictine de Lambach, Autriche [Hamm91]).

La raison même d'être d'un bâtiment peut être source de sel. Tel est le cas des bâtiments construits pour le salage des viandes, le stockage de la poudre ou du sel (Salt tower de la tour de Londres [Bowl75], salines royales de Dieuze [Nasr04]) ou convertis à ces usages (crypte de l'église St Maria im Kapitol de Cologne [Bläu96], cellier de Loëns à Chartres [Mout96]). C'est également le cas des bâtiments abritant des animaux (étables, écuries, etc.) que cela soit leur usage d'origine (écuries du château de Frankenberg [Ettl03]) ou une reconversion, comme ce fut le sort de nombre d'églises à la Révolution française (église Saint Philibert de Dijon [Pale96]).

Les sels peuvent également pénétrer dans les monuments par voie atmosphérique. Ces derniers peuvent être d'origine naturelle, le cas le plus étudié étant le chlorure de sodium apporté par les embruns marins [Vouv96, Stei97, Chab00, Lube04, Klen07]. Ils peuvent aussi être d'origine humaine, en particulier provenir de la pollution par les oxydes d'azote ou de soufre (proximité d'une centrale à charbon par exemple [Sied96]). La pollution est en particulier responsable du phénomène fort étudié de formation des croûtes noires de gypse (sulfate de calcium di-hydraté) sur les matériaux calcaires (calcaires, marbres, mortiers de chaux, etc.) placés dans des environnements urbains [Pric96].

Les sels peuvent aussi être les produits naturels du métabolisme d'organismes vivants. Ainsi la forte teneur en sulfates du retable de Bethléem de la cathédrale de Narbonne s'explique en partie par la présence de bactéries oxydantes du soufre [Rage96]. Plusieurs dizaines d'années d'accumulation de fientes de pigeons sont également responsables de la très forte teneur en sel de l'église St Nikolai de Berlin [Frie94, Frie98].

Finalement, des traitements de conservation peuvent être une source importante de sel. Des interventions, parfois très anciennes, ont pu utiliser du plâtre (en 1599 pour des sculptures de la cathédrale de Narbonne [Rage96]) entraînant, dans des conditions très humides, la migration du sulfate de calcium dans les pierres voisines. Le cas le plus répandu reste cependant l'utilisation lors de restaurations du ciment Portland, matériau qui contient naturellement des sulfates alcalins [Coll90, Fass92, Sied96, Bläu96]. Des actions de nettoyage de la pierre ou des traitements fongicides trop agressifs laisseront aussi des sels dans les maçonneries, chlorures après un nettoyage à l'acide hydrochlorique (palais royal d'Amsterdam [Crèv82]),

carbonates alcalins après un lessivage à base de soude (retable de pierre [Brom04]). De façon plus anecdotique, une solution de sel semble avoir été utilisée en 1897 lors de la restauration des piliers détériorés d'une église anglaise [Cols01].

Des modifications importantes sur des bâtis anciens peuvent aussi altérer dramatiquement les chemins de transport de l'eau et donc la localisation des zones d'évaporation et de cristallisation des sels. Ainsi la mise en place d'un nouveau plancher en béton en remplacement d'un ancien sol perméable (terre battue, dallage de pierre) a abouti à la détérioration accélérée des piliers internes de plusieurs églises ([Cols01], Éric Pallot communication personnelle). Ces piliers étaient en effet devenus les uniques conduits d'évaporation de l'eau du sous-sol.

1.4.2. Distribution des sels dans les maçonneries

Les maçonneries des bâtiments anciens sont des systèmes ouverts qui vont régulièrement recevoir des apports d'eau chargée de sels. Cette eau va aussi en permanence quitter ces matériaux poreux par évaporation de telle sorte que les sels sont constamment en train de s'accumuler aux points d'évaporation. Lewin s'est intéressé à la relation entre la localisation des zones de détérioration, les propriétés de la solution saline et le substrat [Lewi82]. Il a montré par des expériences de laboratoire, expériences qui ont été reproduites récemment [Sche04], que le site de cristallisation est déterminé par l'équilibre entre le taux d'évaporation de l'eau à la surface de la maçonnerie et le taux de réapprovisionnement de la solution saline. Le premier dépend de la température, de l'humidité de l'air et des flux d'air à la surface. Le second est contrôlé par les propriétés de la solution (tension de surface, viscosité, etc.) et du milieu poreux (distribution de la taille des pores, longueur du chemin de la solution au site d'évaporation, etc.).

Par remontée capillaire, l'eau va s'élever dans un mur avec une vitesse qui décroît avec la hauteur, alors que l'évaporation à la surface du mur a une vitesse quasi-uniforme. A proximité du sol, la vitesse de montée capillaire est grande, supérieure au taux d'évaporation et un film d'eau est présent à la surface d'évaporation (mur humide) (Figure 1.5). L'évaporation augmente localement

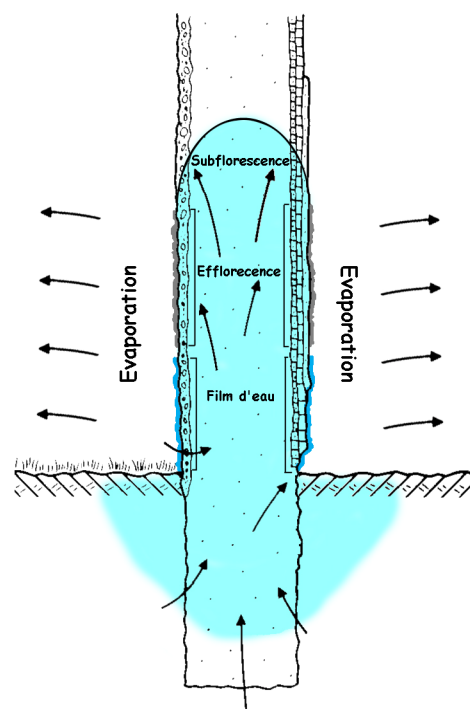


Figure 1.5. Zones d'humidité (présence d'un film d'eau), d'efflorescence et de subflorescence dans un mur en fonction de la hauteur. Ces zones reflètent l'équilibre entre le taux d'évaporation de l'eau à la surface du mur et le taux de réapprovisionnement de la solution saline par remontée capillaire (d'après [Arno91] et [Sche04]).

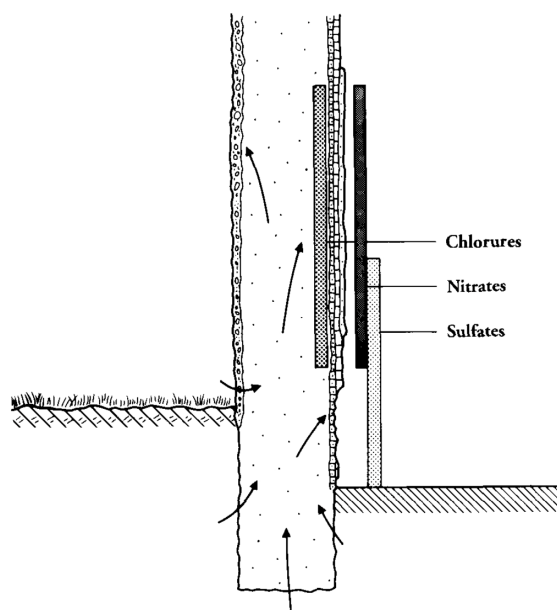


Figure 1.6. Localisation, d'après documentation et analyse, des systèmes salins présents dans les murs des absides de l'église conventuelle de Müstair (Suisse) sujets à des remontées capillaires. Les flèches indiquent le transport des ions [Arno91].

la concentration des ions en solution près de la surface mais la diffusion les en éloigne et évite que la solution ne devienne sursaturée.

Plus haut, la vitesse de montée capillaire est plus faible, la solution peut devenir sursaturée et les cristaux de sel croissent à la surface du matériau, il y a formation d'efflorescence. A la hauteur limite d'équilibre de la montée capillaire, l'apport d'eau par remontée capillaire devient égal à sa perte par évaporation. A des hauteurs supérieures, le front d'évaporation se situe à l'intérieur du mur, les sels cristallisent en dessous de la surface, en subflorescence.

Dans la réalité, c'est toujours un mélange d'ions qui est présent en solution dans un mur. Lors de

l'évaporation de l'eau, les sels précipiteront en séquence selon leur solubilité, qui est elle-même affectée par la présence des autres ions. On observe alors un fractionnement vertical de la cristallisation des sels. Les sels les moins solubles (sulfates et carbonates) deviennent sursaturés et précipitent en premier dans les parties basses du mur, alors que des sels plus solubles (chlorures et nitrates) précipiteront plus tard et s'accumuleront dans les zones supérieures du mur [Arno91] (Figure 1.6).

L'ordre de précipitation des sels d'un mélange a été étudié en détail par les géologues dans le contexte de l'évaporation de l'eau des lacs (formation d'évaporites) [Goud97]. Des modèles pour prédire les séquences de cristallisation ont également été développés [Ste05a].

1.4.3. Morphologies d'altération des matériaux par les sels

Les morphologies d'altération des matériaux qui sont observées sur le terrain dépendent principalement de la localisation de la cristallisation des sels et du type de pierre [Char00].

La détérioration des matériaux poreux par les sels n'est vraiment possible que si les cristaux de sels se développent à l'intérieur du réseau poreux, c'est-à-dire en subflorescence. Les efflorescences sont un signe très visible de la présence de sel dans le matériau mais elles ne provoquent généralement que peu de dommages dans des matériaux sains.

En s'appuyant sur l'étude de plusieurs églises suisses possédant des peintures murales, Arnold et ses collaborateurs se sont particulièrement intéressés à la relation entre les zones de cristallisation qui sont observées verticalement sur un mur et les détériorations induites (Figure 1.7) [Arno82, Arno86, Arno88,

Arno90, Arno91]. Ils ont remarqué en particulier que les zones ayant les teneurs en sel les plus élevées ne sont pas forcément les plus détériorées car les mélanges ioniques très hygroscopiques ne cristallisent pas dans les conditions normales de température et d'humidité relative.

Les morphologies d'altération dépendent aussi des caractéristiques de la pierre. Deux types de pierre ayant des minéralogies proches et soumises au même environnement côtier développent ainsi des morphologies d'altération différentes, désagrégation granulaire et alvéolisation pour l'une, écaillage et fracturation pour l'autre, car leur distribution de taille des pores est différente [Card03].

Des différences de texture de la pierre peuvent aussi expliquer les morphologies des altérations. La détérioration par cristallisation de sels en subflorescence d'une pierre homogène sera

généralement plus progressive et s'effectuera par la perte des grains superficiels de la pierre (désagrégation granulaire) ce qui finira par donner à la pierre un aspect érodé régulier. Si la pierre a une texture hétérogène, le même processus pourra conduire à la formation d'alvéoles ou à celle d'une surface très rugueuse par érosion sélective.

Lorsque la cristallisation des sels est moins superficielle, la détérioration pourra prendre l'aspect de la perte d'écailles millimétriques, ou même de plaques de plusieurs centimètres d'épaisseur selon la profondeur de la cristallisation. Un modèle numérique a d'ailleurs été développé, puis validé sur un mur test, pour relier la porosité de la pierre et la profondeur de détérioration [Wend93a, Snet97].

La prédiction de l'intensité des détériorations fait néanmoins encore défaut. Celle-ci nécessite la prise en compte de l'aspect dynamique du processus car il y a une corrélation entre la vitesse à laquelle les réactions ont lieu et le degré de détérioration [vonK01, Char05].

1.4.4. Concentrations de sel provoquant des détériorations

La question de la teneur en sel maximale au-delà de laquelle la bonne conservation des matériaux n'est plus assurée est un point essentiel dans la pratique. Le choix de cette valeur seuil conditionnera souvent la décision d'effectuer le dessalement d'un monument ou non.

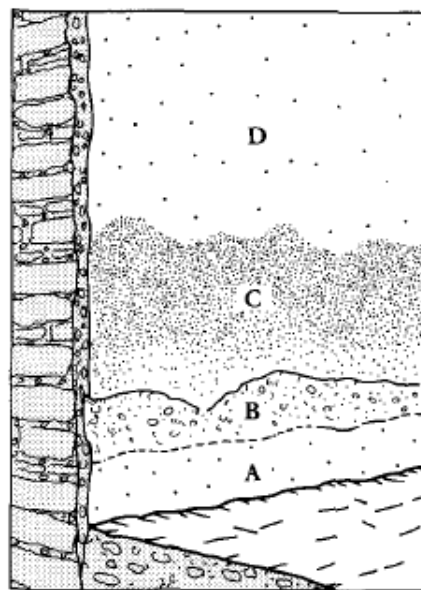


Figure 1.7. Différentes zones observées sur un mur sujet à des remontées capillaires. (A) zone située juste au-dessus du niveau du sol, toujours humide mais peu détériorée, car la majorité des sels restent en solution ; (B) zone où la détérioration est la plus importante (désagrégation granulaire, écaillage, etc.), la plupart des sels efflorescent (présence principalement de sulfates et de nitrates) ; (C) zone qui apparaît généralement humide et sombre marquant la limite de montée capillaire, présentant moins de détériorations et parfois aucune, elle contient des sels déliquescents en particulier nitrates et chlorures ; (D) mur sec. [Arno91].

Cette question n'est pas récente, un rapport des années 1930 se préoccupait déjà de la teneur en sel maximum permissible dans des briques [Buil34]. Il faisait remarquer que cette concentration maximale dépendait à la fois de la texture de la brique et du sel considéré. Ainsi, une concentration de 1% en sulfate de magnésium hydraté garantissait l'apparition de détériorations alors que le même taux de sulfate de calcium pouvait être inoffensif.

Ni la valeur de la concentration totale en sel, ni celle des ions individuels ne font aujourd'hui l'objet d'un consensus [Verg01b]. Un certain nombre de valeurs de concentrations limites peuvent être glanées au fil de la littérature. Plusieurs auteurs allemands considèrent qu'une teneur totale en sel de 1‰ (pourcentage massique, c'est-à-dire nombre de grammes de sel contenus dans 100 grammes de matériau) constitue le seuil au-delà duquel un dessalement est nécessaire [Frie94, Ettl03, Prot04].

On trouve également des valeurs pour des sels ou des ions spécifiques. Le chlorure de sodium semble pouvoir endommager les pierres à des teneurs inférieures à 1‰ [Verg92], voir même 0,1‰ [Simo97]. Pour les seuls ions chlorure, une concentration maximale de 0,10-0,15% est proposée [Mert01]. Pour les sulfates, beaucoup d'auteurs font une distinction selon que l'ion sulfate est associé au calcium sous forme de gypse, un composé peu soluble ou à d'autres cations. Hors gypse, on trouve des valeurs limites pour les sulfates variant de 1‰ [Verg03] à 0,10-0,15% [Mert01]. Un seuil de 0,5‰ est proposé pour le sulfate de sodium [Frie94]. Il y a un consensus sur le fait que sous forme de gypse, les sulfates peuvent être tolérés à des concentrations plus élevées, supérieures à 1‰ [Verg03], voir plusieurs pourcents massiques [Mert01].

On trouve également dans la littérature des tableaux qui associent, pour chaque ion, une concentration seuil à un degré de détérioration du matériau. Ces valeurs sont basées à la fois sur l'expérience accumulée par leurs auteurs sur de nombreux cas réels de conservation et sur des recherches expérimentales. Les tableaux 1.3 et 1.4 rassemblent ces données de la littérature.

Les recommandations de Snethlage [Snet05] sont parmi les plus complètes (valeurs pour cinq anions et cinq cations) et sont souvent suivies par les conservateurs-restaurateurs allemands. Une recommandation de l'association allemande WTA [Gras03] cite deux autres publications, la norme autrichienne Ö-Norm B 3355-1 et [Aren01]. Enfin, une publication française destinée aux praticiens donne des valeurs de teneurs limites en anions tout en précisant qu'il est difficile de généraliser [Mini03].

On notera que les valeurs seuils de concentration semblent souvent très différentes d'un ion à l'autre. Cependant, celles-ci sont généralement exprimées en valeur massique. Converties en valeur molaire, ces concentrations sont en réalité proches. Il est alors possible de créer une échelle unique, indépendante de l'ion, de concentration molaire limite. Pour illustrer ce point, à côté des valeurs limites massiques qui proviennent de la littérature, les valeurs des concentrations molaires équivalentes sont données entre parenthèses en italique dans les tableaux 1.3 et 1.4.

[SNET05]					
Classe de dommages	Concentration limites en mg.g ⁻¹ (μmol.g ⁻¹)				
	Sulfate SO ₄ ²⁻	Nitrate NO ₃ ⁻	Chlorure Cl ⁻	Fluorure F ⁻	Oxalate C ₂ O ₄ ²⁻
0 (minimal)	<0,24 (2,5)	<0,16 (2,6)	<0,04 (1,1)	<0,02 (1,1)	<0,22 (2,5)
I (faible)	<0,77 (8,0)	<0,50 (8,1)	<0,30 (8,5)	<0,16 (8,4)	<0,71 (8,1)
II (moyen)	<2,40 (25,0)	<1,60 (25,8)	<0,90 (25,4)	<0,48 (25,3)	<2,20 (25,0)
III (élevé)	<7,70 (80,2)	<5,00 (80,6)	<2,80 (79,1)	<1,50 (78,9)	<7,00 (79,5)
IV (très élevé)	<77,00 (802,1)	<50,00 (806,5)	<28,00 (791,0)	<15,00 (789,5)	<70,00 (795,5)
V (maximal)	>77,00 (802,1)	>50,00 (806,5)	>28,00 (791,0)	>15,00 (789,5)	>70,00 (795,5)

NORME AUTRICHIENNE Ö-NORM B 3355-1 [GRAS03]			
Action requise	Concentration limites en pourcent massique (μmol.g ⁻¹)		
	Sulfate SO ₄ ²⁻	Nitrate NO ₃ ⁻	Chlorure Cl ⁻
Aucune	<0,10 (10,4)	<0,05 (8,1)	<0,03 (8,5)
Action dans certains cas	<0,25 (26,0)	<0,15 (24,2)	<0,10 (28,2)
Action urgente	>0,25 (26,0)	>0,15 (24,2)	>0,10 (28,2)

[AREN01]				
Classe de dommages	Concentration limites en pourcent massique ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)			Concentration totale limite ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
	Sulfate SO_4^{2-}	Nitrate NO_3^-	Chlorure Cl^-	
0 (aucun)	<0,02 (2,1)	<0,02 (3,2)	<0,01 (2,8)	<(2,5)
I (faible)	<0,1 (10,4)	<0,05 (8,1)	<0,03 (8,5)	<(8,0)
II (moyen)	<0,2 (20,8)	<0,2 (32,3)	<0,1 (28,2)	<(25,0)
III (élevé)	<0,8 (80,3)	<0,5 (80,6)	<0,3 (84,7)	<(80,0)
IV (extrême)	>0,8 (80,3)	>0,5 (80,6)	>0,3 (84,7)	>(80,0)

[MINI03]			
	Concentration limites en pourcent massique (μmol.g ⁻¹)		
	Sulfate SO ₄ ²⁻	Nitrate NO ₃ ⁻	Chlorure Cl ⁻
	(Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺) <0,1 (10,4) (associés à Ca ²⁺) <5 (520,8)	≤0,5 (80,6)	≤0,1 (28,2)

Tableau 1.3. Dommages observées sur les matériaux poreux de construction traditionnels en fonction de la concentration en anions qu'ils contiennent d'après [Aren01, Mini03, Gras03, Snet05]. On notera bien que les valeurs en romain sont en mg.g⁻¹ ou en pourcent massique et que celles données en italique entre parenthèses sont les valeurs correspondantes en μmol.g⁻¹.

[SNET05]					
Classe de dommages	Concentration en mg.g ⁻¹ (μmol.g ⁻¹)				
	Ammonium NH ₄ ⁺	Sodium Na ⁺	Potassium K ⁺	Calcium Ca ²⁺	Magnésium Mg ²⁺
0 (minimal)	< 0,02 (1,1)	< 0,03 (1,3)	< 0,10 (2,6)	< 0,10 (2,5)	< 0,06 (2,5)
I (faible)	< 0,15 (8,3)	< 0,19 (8,3)	< 0,31 (7,9)	< 0,32 (8,0)	< 0,19 (7,8)
II (moyen)	< 0,46 (25,6)	< 0,58 (25,2)	< 1,01 (25,9)	< 1,00 (25,0)	< 0,61 (25,1)
III (élevé)	< 1,42 (79,9)	< 1,82 (79,1)	< 3,15 (80,8)	< 3,21 (80,3)	< 1,95 (80,2)
IV (très élevé)	< 14,22 (790,0)	< 18,16 (789,6)	< 31,50 (807,7)	< 32,12 (803,0)	< 19,48 (801,6)
V (maximal)	> 14,22 (790,0)	> 18,16 (789,6)	> 31,50 (807,7)	> 32,12 (803,0)	> 19,48 (801,6)

Tableau 1.4. Dommages observées sur les matériaux poreux de construction traditionnels en fonction de la concentration en cations qu'ils contiennent d'après [Snet05]. On notera bien que les valeurs en romain sont données en mg.g⁻¹ et que celles données en italique entre parenthèses sont les valeurs correspondantes en μmol.g⁻¹.

Les valeurs limites de concentration en sel fournies par la littérature suggèrent quelques réflexions. Il est d'abord assez étonnant que ces valeurs limites soient données indépendamment de toute référence au matériau contaminé alors qu'il existe un consensus sur le fait qu'à conditions égales, l'intensité des détériorations varie selon le type de pierre considéré [Bläu05].

De même, il n'est pas déraisonnable de penser que les valeurs limites de concentration en sel puissent dépendre de l'environnement dans lequel se trouve le matériau et en particulier, de la fréquence des cycles de cristallisation-dissolution des sels.

Enfin, les concentrations limites sont données pour chaque ion pris individuellement sans considérer les interactions possibles avec d'autres ions présents. Or des expériences de laboratoire ont montré que le degré de détérioration du matériau varie selon la combinaison des sels impliqués. Certains mélanges de sels intensifient les détériorations, causant plus de dommages que chacun des sels pris individuellement [Robi00, Will01]. L'exemple le plus connu de ce phénomène est probablement celui du gypse (sulfate de calcium), sel peu soluble. Plusieurs études ont montré que la présence d'autres sels, en particulier des sels déliquescents comme le chlorure de sodium [Robi00], entraîne à la fois une augmentation de la solubilité du gypse et un changement de l'humidité relative à laquelle il cristallise [Zehn93, Pric94, Char07].

2. Dessalement par compresses des matériaux inorganiques poreux du patrimoine architectural

2.1. Introduction

2.1.1. Méthodes de traitement des sels

Avant d'adresser le problème des sels déjà présents dans un matériau, il faut essayer d'identifier leur provenance et chercher à éviter ou à diminuer tout nouvel apport de sel (par l'installation d'une barrière étanche à la base d'un mur par exemple) sans quoi tout dessalement, même réussi, n'aura qu'une action très limitée dans le temps.

Une fois l'apport régulier des sels maîtrisé, il reste à adresser le problème des sels déjà présents dans le matériau. L'élimination des sels, ou plutôt leur réduction, n'est jamais la seule solution et n'est pas toujours souhaitable [Ling96]. Les sels peuvent ainsi être des témoins archéologiques [Will95] ou, pour un objet fragile, les risques d'un dessalement peuvent l'emporter sur les bénéfices potentiels [Pate87], sans compter que l'efficacité d'un traitement de dessalement, généralement long à mettre en œuvre, n'est jamais garantie. Les échecs de traitement qui parsèment l'histoire de la conservation, dont les bas-reliefs égyptiens d'Abydos sont probablement un des exemples les plus connus [Whee84, Nunb96], ne peuvent qu'inciter à la prudence.

Les multiples raisons qui viennent d'être évoquées ci-dessus ont poussé à envisager des méthodes alternatives de traitement, dites méthodes de contrôle, qui visent, non pas à réduire la quantité de sels présents dans les objets contaminés, mais à limiter leurs effets néfastes. Un autre groupe de méthodes de traitement, dont fait partie la méthode des compresses, vont au contraire chercher à extraire les sels du système, ou tout du moins à en réduire la quantité et sont communément appelées méthodes de dessalement.

Un bref panorama des principales méthodes de contrôle et de dessalement peut être trouvé dans l'annexe A. La méthode des compresses, qui fait l'objet de ce travail de recherche sera elle, développée dans le détail dans les sections suivantes.

Avant de plonger au cœur du sujet, on signalera ici plusieurs revues de la littérature récemment publiées sur le sujet du dessalement en général [Verg01b, Verg03] et du dessalement des peintures murales et des surfaces architecturales en particulier [Hamm96b]. On notera également l'existence de plusieurs volumes d'actes de conférences consacrées à la détérioration par les sels et son traitement [Böni96, Sect96, Leit03, Labo06, Tech08]. Enfin, plusieurs manuels de conservation de la pierre et de fascicules techniques consacrent des chapitres au problème du dessalement [Doma82, Ashu88, Ashu90, Krau03, Mini03].

La littérature dans le domaine de la conservation est cependant encore pour une large part, constituée de littérature grise qui reste difficile d'accès. Elle est donc mal représentée dans la revue de la littérature qui suit. Il est regrettable qu'à l'ère actuelle du numérique tant de mémoires de fin d'étude et de rapports annuels de centres de recherche en conservation, véritables mines d'information, demeurent inaccessibles.

2.1.2 Principe du dessalement par compresse

Le dessalement par compresse vise à extraire les sels du substrat par l'intermédiaire de matériaux humides, appelés compresses, qui sont appliqués à la surface du matériau poreux contaminé (Figure 1.8).

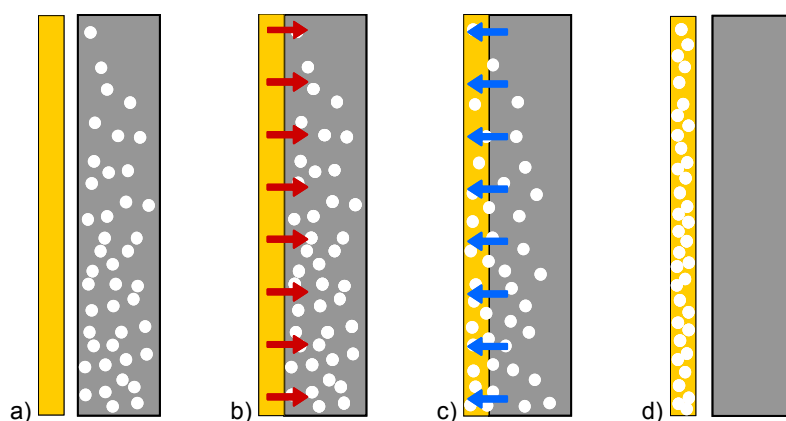


Figure 1.8. Principe de fonctionnement de la méthode des compresses (a) matériau poreux contaminé par les sels et compresse humide ; (b) application de la compresse : pénétration de l'eau dans le substrat et dissolution des sels cristallisés à l'intérieur du réseau poreux du substrat ; (c) transport des sels mis en solution du matériau poreux vers la compresse ; (d) retrait de la compresse chargée de sels et substrat dessalé.

L'eau, apportée par la compresse ou introduite au préalable, pénètre à l'intérieur des pores du matériau entraînant une dissolution des sels cristallisés. Les sels ainsi mis en solution peuvent alors être extraits du matériau par la compresse par deux mécanismes. D'une part, les ions sont transportés par diffusion sous l'effet du gradient de concentration en sel entre l'intérieur du matériau et la compresse. D'autre part, ils peuvent être transportés par advection sous l'effet de l'évaporation de l'eau (séchage). Plusieurs applications successives de compresse peuvent être nécessaires pour obtenir un dessalement jugé satisfaisant.

Un des avantages majeurs de cette méthode déjà ancienne [Plen56] est qu'elle est applicable in situ. Elle est donc particulièrement adaptée au patrimoine architectural.

2.1.3. Compresse de dessalement et compresse de nettoyage

La littérature montre qu'il existe une certaine confusion entre les compresse de nettoyage et les compresse de dessalement [Mora78, Ales84, DeOl95] ce qui peut aboutir à la transposition mal venue des procédés d'un domaine à l'autre [Hamm96a]. Ceci vient probablement du fait que les deux types de compresse sont traditionnellement faites de matériaux similaires et que leurs procédures d'application semblent identiques. Cette confusion pose cependant problème parce que les propriétés exigées de chacune de ces compresse sont distinctes, le but recherché dans les deux cas étant très différent. Seuls quelques auteurs ont eu le mérite de bien établir la distinction [Gold89, Naud90].

Une compresse de dessalement est une compresse aqueuse qui a pour fonction d'extraire les sels. On cherche généralement à mettre en solution les sels sur la plus grande profondeur possible puis, à transporter l'ensemble de ces sels à l'extérieur du substrat pour éviter qu'ils ne se redistribuent dans le matériau poreux. Une compresse de dessalement doit donc, certes avoir une capacité d'absorption de l'eau et des sels, mais elle doit aussi aider au transport des sels vers l'extérieur.

Une compresse de nettoyage a pour fonction d'aider à éliminer des substances situées à la surface du matériau. Son rôle principal est de maintenir la solution nettoyante en contact avec la surface du matériau suffisamment longtemps pour permettre la dissolution, le ramollissement et/ou le gonflement de ces substances. On cherche alors dans ce cas, et c'est une différence clé, à minimiser la pénétration de la solution nettoyante dans le substrat et à éviter son évaporation pendant la durée d'application. La propriété la plus importante d'une compresse de nettoyage est donc son pouvoir d'absorption et de rétention de la solution nettoyante. Il serait préférable qu'une autre appellation soit utilisée pour éviter toute confusion ('packs nettoyants' au lieu de compresse de nettoyage par exemple). Ce n'est malheureusement pas l'habitude dans le milieu de la conservation.

2.1.4. *Compressees de dessalement traditionnelles et mortiers dessalants*

Une dernière distinction doit être établie entre deux types de ‘compresses’ utilisées pour le dessalement. Jusqu’aux années 1990, le terme de compresse était uniquement utilisé pour désigner les matériaux, traditionnellement des argiles et des composés cellulotiques, que l’on applique sous forme d’une pâte humide à la surface du substrat à dessaler. Ces compresses ne subissent pas de transformation chimique pendant le processus de dessalement, ne fonctionnent qu’à l’état humide et sont retirées après des périodes relativement courtes (quelques jours à quelques semaines).

Par abus de langage, le terme de compresse a été plus récemment utilisé pour désigner les enduits sacrificiels appliqués sur les maçonneries contaminées par les sels. Ces enduits sont également appelés mortiers dessalants, mortiers résistants au sel, compresses-mortiers, compresses-enduits ou compresses de chaux. Ces ‘compresses’ sont des mortiers composés de chaux, de granulats et d’eau [Ashu88] qui subissent une transformation chimique (carbonatation de la chaux) et sèchent pendant leur long temps de prise. Ils ne commencent à jouer leur rôle extracteur de sel qu’une fois pris, c’est-à-dire secs et formant un réseau poreux solide. Ils sont en place de façon quasi-permanente (des années) et ne sont remplacés que lorsqu’ils sont trop détériorés. Leur rôle protecteur des maçonneries est celui que tout enduit joue dans une construction traditionnelle, cependant les mortiers dessalants actuels sont souvent conçus plus précisément pour résister à la croissance des cristaux de sels en leur sein (mortier ‘accumulant’) ou pour faciliter le transport des sels vers l’extérieur et donc favoriser une cristallisation en efflorescence (mortier ‘transportant’) [Groo04]. Pour éviter toute confusion, on réservera désormais dans le présent texte le terme de compresse aux compresses traditionnelles.

Les mortiers sacrificiels résistants aux sels ont récemment fait l’objet de nombreux travaux de recherche aussi bien in situ [Simo96], qu’en laboratoire [Henr00, Henr05]. Un travail approfondi sur une église médiévale danoise a lui combiné les deux approches [Klen99a&b, Klen01]. Un projet de recherche européen a également été consacré au sujet (COMPASS *Compatibility of plasters and renders with salt loaded substrates in historic buildings, 2001-2004*). Ces recherches ont montré que les caractéristiques du réseau poreux (porosité et distribution de la taille de pores) du substrat et du mortier influencent fortement le transport de l’eau et des sels dans ces systèmes [Groo04, Petk04, Petk05]. Les caractéristiques optimales des mortiers accumulant les sels ont alors pu être formulées : ils doivent avoir une faible capillarité, une bonne perméabilité à la vapeur d’eau et de larges pores pour que la surface d’évaporation se situe dans l’épaisseur du mortier et qu’ils puissent s’accommoder de la croissance des cristaux de sel [vanH04, Groo06, Lube06b, Diaz07].

2.1.5. Éléments d'un système de dessalement par compresse

Un système de dessalement par compresse comprend trois éléments : le matériau poreux contaminé, le ou les sels à extraire et la compresse, tous les trois placés dans un environnement donné. Les caractéristiques de chacun de ces trois éléments vont influencer l'efficacité d'extraction des sels. Cependant, dans la pratique le substrat et les sels sont des données fixes du système, seule la compresse et dans une moindre mesure l'environnement, pourront être contrôlés.

Les praticiens se posent en général un certain nombre de questions : quelle compresse est la plus efficace, quelle est la meilleure procédure d'application (procédure de mouillage, environnement pendant le dessalement, etc.), quelle est la durée optimum d'application, combien de fois l'application d'une compresse doit être renouvelée pour dessaler le substrat [Bläu05].

La revue de la littérature qui suit est basée sur la cinquantaine de références qui ont pu être obtenues pour lesquelles suffisamment de détails techniques sont fournis. Elle comprend des expériences en laboratoire, des essais in situ et des études de cas de dessalement complet d'objets de faible dimension et, beaucoup plus rarement, de bâtiments. Ces références ne représentent malheureusement qu'une partie de ce qui existe. Beaucoup de littérature grise n'a pas pu être obtenu, sans oublier que la très grande majorité des traitements de conservation ne donnent pas lieu à des publications. On signalera ici une récente revue de la littérature spécifiquement consacrée au dessalement par la méthode des compresses [Verg05].

Les sections qui suivent passent en revue les différentes parties d'un système de dessalement par compresse en exposant, pour chaque élément, les pratiques actuelles telles qu'elles sont reflétées par la littérature puis en présentant les recherches qui ont été conduites sur le sujet.

Les différentes formulations de compresse et leur influence sur l'efficacité du dessalement seront d'abord explorées de façon détaillée, puis le substrat et les sels seront abordés plus brièvement. On s'intéressera ensuite aux différentes procédures suivies lors de l'application de la compresse et à l'environnement maintenu pendant le dessalement. On abordera alors les quelques méthodes qui ont été utilisées pour effectuer un suivi en temps réel du dessalement, avant de passer en revue les méthodes d'évaluation de l'efficacité d'un dessalement. Enfin, un bilan de la littérature portant sur le dessalement par compresse sera dressé, avant de proposer quelques pistes de recherche futures.

2.2. Compresses

2.2.1. Introduction

Cette section présente les différents types de compresses en commençant par les compresses n'utilisant qu'un seul matériau, dont les composés cellulotiques et les argiles sont les deux classes principales, avant

d'aborder les compresses multi-composant qui seront présentées suivant un degré croissant de complexité. Enfin, les mélanges commerciaux et les additifs, ajoutés en petite quantité aux compresses pour répondre à des besoins très spécifiques, seront exposés. La conclusion permettra de faire le point sur la question des propriétés exigées d'une compresse et sur les études menées sur la caractérisation des compresses seules.

2.2.2. Compresse mono-composant - composés cellulosiques

Les composés cellulosiques ont historiquement été très largement utilisés seuls comme compresse. Ils sont désignés dans la littérature sous de nombreuses appellations reflétant certes, la diversité des matériaux utilisés, mais surtout la grande variété des noms locaux et de leurs traductions en anglais par des auteurs non-anglophones.

Les matériaux cellulosiques se présentent soit sous forme de fibres, plus ou moins longues, qui sont mélangées avec de l'eau pour former une pâte, soit moins couramment et dans des publications plus anciennes, sous forme de feuilles (Tableau 1.5). On notera que d'autres matériaux comme la sciure de bois [Doma92, Verg01b] ou les cendres des enveloppes des grains de riz décortiqués (*rice hull ash*) [Chva74 cité par Hamm91] sont mentionnés dans certaines publications mais aucun exemple de leur utilisation dans une compresse de dessalement n'a pu être localisé.

<i>Sous forme des fibres</i>	
Ouate de coton	[Lusi00, Viti04]
Pulpe de papier (appelé aussi papier en pulpe)	[Ball70, Faug85, Lehm87, Kuma92, DeWi96]
Papier journal recyclé	[DeWi96]
Papier toilette	[Tayl02]
Flocons de cellulose sans cendres (<i>ashless floc</i>)	[Brad86]
Fibres de cellulose naturelle pure (appelées aussi poudre de cellulose)	[Faug85, Brad86, Gras91, Fass94, View96, Grün96, Doma96]
Arbocel BW40 (l=200µm, e=20µm)	[Simo96, Leit05]
Arbocel BC200 (l=300µm, e=20µm)	[Matt95, Sied96, Bour08a]
Arbocel BC1000 (l=700µm, e=20µm)	[Schu92, Bläu96, Simo96*]
Arbocel PWC500 (l=700µm, e=35µm)	[Quay00]
Mélange BW40 - BC1000	[Simo96, Bour08a]
<i>Sous forme de feuilles</i>	
Papier filtre	[Brad86]
Papier buvard	[Brad86, Skib86, Arno86, Arno90, Arno91, Quay00]
Feuilles de Kleenex	[Fazi86].
« Cellucotton »	[Doma92, Doma96, Krau03].

Tableau 1.5. Composés cellulosiques utilisés comme compresse de dessalement et référencés dans la littérature. (*) La publication fait référence à la cellulose Arbocel BW1000 qui n'existe pas, on suppose qu'il s'agit en réalité de l'Arbocel BC1000.

Un certain nombre de qualités et de défauts sont attribués aux compresses cellulosiques. Elles sont appréciées pour leur maniabilité et leur facilité d'application [Brad86, Verg01b, Mini03, Krau03] et leur capacité d'absorption d'eau élevée [Krau03].

Cependant, elles sont considérées comme ayant un faible pouvoir de rétention d'eau ce qui explique un séchage trop rapide [Brad86, Verg01b, Mini03, Verg03] et un faible pouvoir de succion attribué à la

structure de pores relativement gros de la cellulose [Prot04]. Leur manque d'adhésion au substrat pendant le séchage est cité par certains auteurs [Verg01b, Mini03, Krau03, Verg03, Prot04], mais d'autres au contraire soulignent la difficulté à retirer une compresse cellulosique sans endommager le substrat [Brad86, Doma92, Simo96, Krau03]. Enfin, le développement de moisissures sur des compresses en place pendant de longues périodes est un problème potentiel [Brom02]. Des moisissures sont effectivement apparues à la surface des compresses après 16 jours d'application et même à la surface du substrat, sous la compresse, après 49 jours lors du dessalement d'un bâtiment entier [Tayl02].

L'efficacité des compresses de cellulose rapportée dans la littérature varie énormément de 1%_m pour de la pulpe de papier utilisée sur une sculpture en craie contaminée par du gypse [Ball70] à 90%_m après cinq applications d'une compresse de fibres de cellulose sur des échantillons de calcaire artificiellement contaminés avec du chlorure de sodium [Doma96]. De tels écarts se retrouvent aussi lorsque la quantité de sels totaux extraits est exprimée par unité de surface 1,3-5,4g.m⁻² [Bläu96], 60g.m⁻² [Schu92], 1kg.m⁻² [Hamm91, Fass94].

Cette diversité s'explique en partie par le fait qu'en plus de la compresse, la nature du substrat et des sels à extraire influencent également l'efficacité du dessalement. La variété des unités utilisées pour exprimer l'efficacité de dessalement et l'incertitude sur le nombre de compresses appliquées dans chaque cas rend également la comparaison entre différentes études difficile.

Peu d'études ont cherché à comparer des compresses cellulosiques différentes entre elles. Dans une étude sur des échantillons de calcaire artificiellement contaminés par du chlorure de sodium, une compresse de poudre de cellulose en pâte s'est révélée plus efficace (efficacité 90%) qu'une compresse de feuilles de « cellucotton » (efficacité 60%) [Doma96].

Deux autres études sont fréquemment citées dans la littérature [Brad86, DeWi96]. La première conclut que le papier filtre et les quatre papiers buvards (donc les composés cellulosiques en feuilles) sont plus efficaces et plus faciles à utiliser que la poudre de cellulose qui sèche trop rapidement et laisse un résidu [Brad86]. La seconde étude conclut que le papier journal donne de bien meilleurs résultats que la pulpe de papier [DeWi96]. Malheureusement, les résultats de ces deux études sont exprimés en pourcentage massique de sel extrait par rapport à la masse de la compresse. Cela rend impossible toute comparaison entre des compresses de densité ou d'épaisseur différentes (données qui ne sont pas fournies). Il faut alors considérer ces conclusions avec beaucoup de prudence.

Aucune étude n'a pu être trouvée sur l'influence des dimensions des fibres de cellulose sur les propriétés ou les performances d'une compresse.

Le rapport cellulose/eau n'est mentionné que dans deux articles : 1:5_m [Faug85] et 1:10_m [Doma96]. L'impression générale est que l'eau est ajoutée jusqu'à l'obtention de la consistance adéquate permettant d'appliquer la compresse sur le substrat. La seule étude qui fait mention de ce paramètre affirme que la teneur en eau de la compresse n'a pas d'influence sur l'efficacité du dessalement. Malheureusement aucun

détail ou résultat n'est fourni [Schu92]. Une autre publication a étudié l'influence du rapport eau/cellulose non pas sur l'efficacité de dessalement ou les propriétés de la compresse, mais sur la profondeur de dessalement, cette étude sera détaillée dans la section 2.5.1 [Grün96]. Enfin, une étude approfondie s'est intéressée à l'influence de la teneur en eau sur les propriétés rhéologiques et mécaniques de la compresse [Bour08a], elle sera revue dans la section 2.2.8.

2.2.3. Compresse mono-composant - argiles

Les argiles, appellation qui désigne dans le langage courant des mélanges de plusieurs minéraux argileux, sont également des composés utilisés historiquement comme compresse. D'après la littérature, quasiment toutes les argiles utilisées pour les compresse sont composées de seulement quatre minéraux argileux : l'attapulгите (ou palygorskite [Mitt93], composé principal de la terre de Fuller [Pale77]), la sépiolite, la kaolinite (composé principal du kaolin) et la montmorillonite (généralement le composé principal de la bentonite [Lazz90]) (Tableau 1.6).

Attapulгите	[Bow175, deFB93], en mélange [Legr93]
Sépiolite	[Bow175, Brad86, Lant92, Fass92, deFB93, DeWi96, Fass98, Vice01]
Bentonite	[Lazz90, deFB93, Vice01]
Kaolin	[DeWi96].
Autres matériaux inorganiques de très faibles dimensions	
Na-zéolite*	[Lomb04]

Tableau 1.6. Argiles utilisées comme compresse de dessalement et référencées dans la littérature (tests préliminaires inclus).

(*) Les zéolites ne sont pas des argiles mais des aluminosilicates hydratés naturels ou artificiels de très faibles dimensions possédant une structure microporeuse.

D'autres matériaux inorganiques de très faibles dimensions comme des hydrotalcites (argiles artificielles [Vice01]) ou la diatomite (poudre fine de forte porosité issue d'une roche naturelle sédimentaire silicieuse [Ashu88, USGSsd]) sont mentionnés dans la littérature mais aucun exemple de leur utilisation n'a pu être trouvé.

Une seule publication mentionne la quantité d'eau ajoutée à l'argile en poudre pour former la compresse, 1:1v bentonite:eau [Lazz90]. Ici encore, il semblerait que l'eau est ajoutée jusqu'à l'obtention d'une consistance jugée appropriée [Bow175, Ashu88, DeWi96, Fass98, USGSsd]. Cette quantité variera d'une argile à l'autre. Ainsi l'attapulгите devient plastique pour une teneur en eau avoisinant 100% et le demeure jusqu'à 200%, alors que les autres argiles (à l'exception des montmorillonites) ont un domaine de plasticité plus étroit [Verg01b].

Une des propriétés des argiles qui est significative pour le dessalement est leur capacité d'échange d'ions. La fixation d'une partie des sels extraits par une compresse contenant de l'argile peut fausser l'évaluation de leur efficacité [Lazz90]. La capacité d'échange cationique des minéraux argileux utilisés dans les

compresses varie de 3-15meq (milli-équivalents-grammes pour 100g d'argile calcinée) pour la kaolinite à 80-150meq pour la montmorillonite [Mitt93, Raut04].

Un certain nombre de caractéristiques sont généralement attribuées aux compresses d'argile. On reconnaît généralement leur bonne capacité d'absorption d'eau et leur maniabilité [Gius83, Lant92, Verg05], leur capacité de succion [Prot04] et leur bonne adhésion au support.

Leur adhésion est parfois si forte qu'elles laissent des résidus inesthétiques [Brad86] ou même endommagent le substrat à leur retrait [Tayl02, Prot04]. Leur fort retrait au séchage est souvent mentionné, ce qui peut entraîner leur détachement du substrat [Bowl75] ou l'arrachement de l'épiderme du matériau [Verg01b, Krau03].

La littérature sur les compresses argile-eau est relativement limitée et peu de paramètres ont été étudiés. Par exemple, aucune étude évaluant une compresse d'argile sur plusieurs types de substrat ou étudiant le rapport argile:eau n'a pu être trouvée.

Quatre études comparent plusieurs argiles entre elles, mais cela reste insuffisant pour obtenir des tendances générales. Deux études jugent que la bentonite et la sépiolite ont des capacités de dessalement voisines [Lazz90, deFB93], alors qu'une troisième étude conclut que la bentonite extrait deux fois plus anions que la sépiolite [Vice01]. Une dernière étude montre clairement que la quantité de sel extraite par le kaolin est supérieure à celle extraite par la sépiolite [DeWi96]. L'attapulgitite semble avoir un comportement différent des autres argiles du fait de sa nature fibreuse [deFB93].

Un phénomène particulier aux argiles semble être la très forte dépendance cinétique de leur efficacité d'extraction des sels [Lant92]. Ainsi une compresse de sépiolite n'extrait que quelques pourcents de sel après 8 heures d'application mais plus de 60% après 72h. L'influence de la durée d'application des compresses sur l'efficacité du dessalement sera détaillée dans la section 2.5.4.

2.2.4. Autre type de compresse mono-composant

Quelques autres matériaux ont été utilisés seuls comme compresses en particulier, les résines échangeuses d'ions et la laine de roche.

Depuis les années 1970, notamment en Pologne, des essais ont été menés en vue d'utiliser des résines échangeuses d'ions pour dessaler des objets en pierre [Doma74 cité par Matt95] mais leur usage n'a jamais dépassé le stade expérimental. L'idée est de transformer le processus purement physique de transport des sels en un processus physico-chimique couplant transport et échange d'ions.

Les deux études qui se sont intéressées au mode de fonctionnement et à l'efficacité des résines échangeuses d'ions utilisées seules [Matt95] ou mélangées à de la cellulose [Doma96] arrivent à la même conclusion. Les résines échangeuses d'ions, dont l'action est limitée à la surface du matériau, ont une efficacité d'extraction voisine de celles des fibres de cellulose et qui dépend de la nature du substrat. Ces deux études soulignent également les problèmes potentiels posés par les résines, problèmes liés au devenir

des contre-ions échangés. En particulier, leur pH légèrement acide (pH=6,6) détériore la surface des marbres polis et affecte négativement certains pigments de peintures murales. Il faut signaler qu'une étude récente, qui n'a malheureusement pas pu être obtenue, a conclu, à l'inverse qu'une résine échangeuse d'ions était la compresse la plus efficace et la moins risquée pour dessaler des peintures murales [Hill05].

On notera que des résines échangeuses d'ions sont également utilisées dans des traitements de conversion des sels, en particulier de la couche de gypse se développant sur les matériaux calcaires [Mass89, Matt95, Berl00, Guid00].

La laine de roche a, elle, été utilisée dans un cas réel de dessalement. C'est un matériau inorganique obtenu par fusion d'une roche volcanique puis filage. Les fines fibres de silicate amorphe (diamètre micrométrique et longueur millimétrique) ont une surface spécifique très élevée et sont habituellement employées pour l'isolation des structures. Sa structure microporeuse permet aussi de générer d'importantes forces capillaires [Mert01].

L'utilisation de laine de roche à fibres courtes (pour obtenir une meilleure adhésion à une surface irrégulière) couplée à une procédure de mouillage très spécifique a fait l'objet d'un brevet européen pour le dessalement des façades déposé par la société Tollis en 2000 (EP 2 772 409 B1 [Fant00]). Ce procédé, qui est désormais exploité commercialement, a été mis en œuvre lors du dessalement du château des ducs de Bretagne à Nantes [Mert01]. Ce traitement a donné de très bons résultats avec, après trois applications, une teneur résiduelle dans le tuffeau calcaire inférieur à 0,12‰ pour les sulfates (teneur initiale 1,81‰) et inférieure à 0,01‰ pour les chlorures et les nitrates, initialement présents en faible quantité (0,1% et 0,21% respectivement).

2.2.5. *Compresse multi-composant*

L'idée de fabriquer des compresses comportant plusieurs composants n'est pas nouvelle [Ball70] mais d'après la littérature, l'usage de ces dernières n'a commencé à se répandre que depuis les années 1990. La tendance actuelle est à la complexification de ces mélanges. Elle reflète la volonté d'élaborer des compresses ayant des propriétés physiques spécifiques qui seront adaptées à un substrat à dessaler donné. Par convention, on utilisera la lettre (v) pour donner les proportions volumiques d'un mélange et la lettre (m) pour les proportions massiques.

2.2.5.1. *Compresse bi-composant argile-cellulose*

Les mêmes argiles utilisées seules sont utilisées mélangées à des composés cellulotiques : le kaolin [Ball70], la bentonite [Schu92, Bour08a], la sépiolite [Lant92] et l'attapulgitte [Legr93, Verg96, Grün96]. Le composé cellulotique utilisé est dans tous ces exemples, des fibres de cellulose, à une exception près où de la pulpe de papier a été employée [Ball70].

Ces deux composants sont généralement mélangés pour contrebalancer leurs défauts respectifs et augmenter l'efficacité de la compresse, la cellulose diminuant le retrait au séchage des argiles [Schu92, Legr93] et l'argile ralentissant le séchage de la cellulose [Ball70, Schu92]. Un des articles les plus anciens précise également que l'argile est ajoutée à la cellulose pour créer une pâte à pores plus fins, plus adaptée aux dimensions des pores de la pierre à dessaler [Ball70].

L'efficacité des compresses argile-cellulose rapportée dans la littérature est extrêmement variable. Un test *in situ* avec une compresse comprenant plus de cellulose que d'argile (1:2,3v attapulгите:cellulose) conclut à l'échec du dessalement, les sels n'ayant pas été extraits mais seulement transportés plus près de la surface [Verg96]. Moins de 4% du sulfate de sodium est extrait d'une craie par une compresse de composition 1:0,17m à 1:0,25m kaolin:pulpe de papier (soit 1:0,29v-0,43v) [Ball70].

Mais d'autres études rendent compte d'efficacités beaucoup plus élevées avec 60% de nitrate de calcium extrait de briques par une compresse fibres de cellulose Arbocel BC1000-bentonite [Schu92], voire même 70% de sel extrait d'une peinture murale par une compresse fibres de cellulose-sépiolite [Lant92]. Cette dernière étude rapporte également que cette compresse bi-composant est légèrement plus efficace (~70%) qu'une compresse de sépiolite pure (~60%).

Les deux d'études qui se sont intéressées à l'influence des proportions argile-cellulose aboutissent à des conclusions opposées. Dans un cas, une compresse 1:2m (soit 1:3,1v) attapulгите:cellulose est jugée la plus efficace (aucun détail n'est fourni) [Legr93], alors que dans l'autre, une compresse 1:0,5v sépiolite:cellulose ayant donc moins de cellulose que d'argile est significativement plus efficace (121g.cm⁻² de sel extrait après trois jours d'application) que des compresses 1:1v (41g.cm⁻²) et 1:2v (40g.cm⁻²) [Lant92].

Cette diversité de résultats s'explique en partie par le fait que l'efficacité du dessalement dépend également d'autres facteurs, tels les dimensions de l'échantillon, le type de substrat et de sel, la procédure de dessalement. Ainsi l'efficacité de dessalement d'une compresse 1:2m attapulгите:cellulose passe de 18% à 64% selon la méthode d'application et l'environnement maintenu pendant le dessalement [Grün96], mais également de 35% pour un cube de 8cm de grès Breitbrunner imprégné de nitrate de sodium à 78% pour un cube de 4cm de grès Bucher imprégné de sulfate de magnésium [Legr93].

2.2.5.2. Compresse multi-composant sans cellulose ni argile

Deux études utilisent une compresse multi-composant sans argile ni cellulose. La compresse associe du sable fin (granulat inerte) à un autre composant minéral à porosité très élevée, de la silice micronisée [Brom02] ou de la perlite [Prot04]. L'idée est de s'affranchir des défauts de la cellulose (faible pouvoir de succion et d'adhésion au substrat pendant le séchage, faible capacité d'absorption des sels) et des argiles (risque d'endommagement du matériau au retrait) [Prot04] mais aussi, de créer une compresse entièrement minérale pour éviter le développement de micro-organismes [Brom02].

La silice micronisée est une poudre blanche ayant une porosité et une surface spécifique très élevées. Une compresse sable-silice micronisée-eau a été utilisée avec succès sur le portail de l'ancienne église abbatiale de Mimizan (Landes). Après trois applications, seule la concentration des chlorures (initialement 0,3-0,5‰ quelque soit la hauteur ou la profondeur) reste élevée (0,2-0,3‰ jusqu'à 40cm de profondeur) alors que les sulfates (initialement 0,1-1,1‰ selon la hauteur et la profondeur) et les nitrates (initialement environ 0,1-0,3‰) ont été extraits [Brom02].

La perlite provient d'un verre volcanique naturel amorphe ($\rho=1100\text{kg.m}^{-3}$) qui est expansé par chauffage. Ce procédé lui confère une très faible masse volumique apparente ($\rho=30\text{-}400\text{kg.m}^{-3}$ selon la fabrication). La compresse sable-perlite testée dans une église de Berlin semble également très efficace avec une densité d'extraction des sels extrêmement élevée de $3,5\text{kg.m}^{-2}$ [Prot04]. Cependant l'influence exacte de la compresse kaolin-perlite sur l'extraction est difficile d'évaluer car elle a été utilisée conjointement avec une technique très spécifique de mouillage en continu par apport d'eau au cœur de la maçonnerie.

2.2.5.3. Compresse multi-composant avec granulat inerte

Depuis le début des années 1990, notamment en Allemagne, des granulats, et en particulier du sable quartzique naturel, sont ajoutés à des compresses de cellulose pure [Witt96, Lomb04], d'argile pure [Doma92, Bour08a] ou plus couramment à des compresses argile-fibres de cellulose [Schu92, Sied94, Sied96, Kühl00, Eglo00 cité par Verg05, Ettl03, Lomb04, Bour08a].

Le sable utilisé est parfois « fin » [Sied94, Brom02] mais le plus souvent une granulométrie 0-2mm, proche de la norme EN 196-1 pour les mortiers, est employée [Witt96, Ettl03, Lomb04]. Des billes de verre creuses ($d=0,4\text{-}0,6\text{mm}$) et donc de faible densité, ont également été ajoutées comme granulat inerte à une compresse cellulose-sable [Witt96]. Comme dans un mortier traditionnel, un granulat inerte est généralement ajouté pour limiter le retrait au séchage du mélange et donc éviter son détachement du substrat [Doma92, Schu92, Sied94, Hamm96b, Krau03, Lomb04, Verg05].

Les formulations rapportées dans la littérature sont relativement proches avec des proportions bentonite:cellulose:sable variant de 1:1:2v [Kühl00] à 1:1:5v [Schu92 cité par Kaps04]. Une étude a montré qu'une compresse tri-composant séchait plus rapidement lorsque le rapport cellulose-bentonite augmentait [Lomb04]. Le rapport optimum trouvé est 1:1:4v bentonite:cellulose:sable, davantage de cellulose ou d'argile menant à un retrait trop important de la compresse. Ces mêmes proportions semblent également optimum pour une compresse kaolin-cellulose-sable [Eglo00 cité par Verg05].

L'efficacité des compresses tri-composant présentée dans la littérature varie selon les situations : 52,5% de sel extrait après deux applications [Schu92], 97% des sulfates extraits des pierres de la chaire de la cathédrale de Freiberg [Sied94, Sied95a&b] mais seulement 14% des sulfates du grès du pavillon Zwinger à Dresde [Sied96]. L'auteur attribue la différence d'efficacité des deux derniers exemples au fait que dans le deuxième cas les sulfates sont présents sous forme de gypse, un sel peu soluble. Il est intéressant de noter

que dans ce dernier exemple, il n'y a guère de différence en terme d'efficacité entre une compresse tri-composant et une compresse de cellulose pure.

Finalement, en se basant sur des travaux d'étudiants, Domasowski affirme, sans fournir de détails, que les meilleurs résultats en terme d'adhésion, de retrait, de maniabilité et d'efficacité de dessalement sont obtenus avec une compresse 1:5m kaolin-sable fin [Doma92, Doma98 cité par Verg03].

2.2.5.4. Compresse multi-composant avec granulat à très haute surface spécifique

Ces cinq dernières années, les recherches sur les compresses multi-composant, essentiellement menées par des équipes allemandes, se sont intéressées à une nouvelle classe de matériaux, les billes de verre creuses à porosité ouverte [Ettl03, Lomb04, Kaps04]. Ces granulats de faible dimension ($d=0,1-1\text{mm}$) manufacturés en particulier par la compagnie Poraver (Dennert Poraver GmbH, Schlüsselfeld, Allemagne) combinent une faible densité et une très haute surface spécifique. Ils sont généralement ajoutés à des compresses cellulose-argile-sable (l'argile ou le sable est parfois omis) afin de mieux contrôler leurs propriétés de transport de l'eau et de mieux les adapter au substrat. Une étude a montré par exemple que l'addition des microsphères creuses aux compresses argile-cellulose-sable ralentit le séchage [Lomb04].

Les études publiées à ce jour utilisant ce type de matériau sont très prometteuses. Dans un test in situ sur un grès, une compresse multi-composant comportant un granulat à haute surface spécifique (1:0,5:1,5:1,5:1,85v bentonite:cellulose:sable(0-2mm):"Poraver"(0,25-0,5mm):eau) s'est montrée beaucoup plus performante qu'un mortier dessalant (1,4:4v chaux:sable), seule « compresse » à laquelle elle a été comparée [Ettl03]. Après trois applications, la compresse multi-composant a extrait deux fois et demi plus de sel (1800g.m^{-2} par rapport à 700g.m^{-2}), ce qui correspond à une efficacité supérieure à 60%.

L'étude la plus détaillée se trouve dans la demande de brevet allemand DE 10230749 portant sur la formulation de compresses de dessalement multi-composant [Kaps04]. Des sphères de verre à porosité ouverte ($d=0,5-4\text{mm}$, $\phi=70\%$) sont ajoutées en quantité importante (préférentiellement 60-75%v) à des compresses argile-fibres de cellulose (longueur 300-700 μm) contenant éventuellement du sable. En jouant sur les proportions des composants, les inventeurs arrivent à faire varier de façon indépendante les coefficients d'absorption capillaire W [$\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-0,5}$] et de résistance à la diffusion de la vapeur μ (rapport entre la perméabilité à la vapeur d'eau de l'air et celle du matériau poreux) (Tableau 1.7).

		<i>Bentonite</i>	<i>Cellulose</i>	<i>Sable (0-2mm)</i>	<i>Granulats creux</i>	μ [s.u.]	W [$\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-0,5}$]
Mélange 1	Pourcent volumique	25	25	45	5	7,1	1,2
	Rapport volumique	1	1	1,8	0,2		
Mélange 2	Pourcent volumique	25	12,5	/	62,5	5	4,2
	Rapport volumique	1	0,5	/	2,5		
Mélange 3	Pourcent volumique	12,5	12,5	/	75	3	3
	Rapport volumique	1	1	/	6		

Tableau 1.7. Formulations de compresses multi-composant contenant des granulats à haute surface spécifique et valeurs de leur coefficient d'absorption capillaire W et de leur coefficient de résistance à la diffusion de la vapeur μ [Kaps04].

Une large gamme de valeurs peut être obtenue pour ces deux paramètres caractérisant le transport de l'eau dans un milieu poreux : $3 < \mu < 7$ et $1 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-0,5} < W < 15 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-0,5}$. Il devient alors possible d'adapter la compresse aux caractéristiques du matériau et donc d'obtenir un dessalement efficace jusqu'à une profondeur élevée (20cm).

Les sphères de verre creuses augmentent non seulement considérablement la porosité totale de la compresse et donc offrent un volume poreux supplémentaire pour la cristallisation des sels, mais elles accroissent aussi la proportion de pores capillaires et donc la force de succion de la compresse. La densité de la compresse s'en trouve aussi diminuée ce qui aide à son adhésion sur des parois verticales.

Avec ce type de compresse, les inventeurs ont obtenu après 14 jours d'application, une réduction de 80% de la quantité de sel contenu dans un grès sur une profondeur de 20cm.

2.2.6. *Mélanges commerciaux*

Les compresses de dessalement commerciales, qui sont vendues en Europe sèches prêtes à l'emploi, sont également multi-composant. La compresse Funcosil (Remmers, Lönigen, Allemagne) est un mélange de bentonite, de fibres de cellulose, de sable quartzique et de ponce (granulat naturel à très haute surface spécifique). Cette compresse de dessalement est utilisée dans la pratique mais aucune étude publiée n'a pu être localisée. Tel est également le cas pour le système de dessalement Cocoon (Westox building products, Revesby, Australie).

Les compresses Supermold (Tolsa SA, Espagne) contiennent de la sépiolite, des fibres de cellulose et d'autres additifs. Dans une comparaison en laboratoire avec des compresses classiques (argile ou cellulose), une compresse Supermold s'est révélée parmi les moins performantes [DeWi96]. Si elle extrait raisonnablement bien les chlorures (efficacité 37,7%), son efficacité pour les nitrates (3,0%) et les sulfates (13,2%) est la plus faible des compresses testées. De même, lorsque trois sels (NaCl , KNO_3 , Na_2SO_4) sont mélangés, leur taux individuel d'extraction est trois à quatre fois plus faible avec la compresse Supermold qu'avec la plupart des autres compresses.

Une autre étude, impressionnante par le volume du travail expérimental effectué, porte sur 498 échantillons combinant trois pierres, trois sels, trois compresses Supermold (ayant différents pourcentages de sépiolite) et deux procédures d'application différents [Carr06]. Les auteurs concluent qu'il n'y a pas de différence significative entre les trois compresses et que la quantité de sel extrait dépend du type de sel (en particulier de sa solubilité) et du type de pierre (en particulier de ses caractéristiques de porosité). On peut néanmoins s'étonner des très faibles efficacités (souvent quelques pourcents et toujours inférieures à 15%) obtenues lors de cette étude de laboratoire. Ceci est peut-être dû à la très faible épaisseur (2mm) des compresses appliquées.

Une dernière étude a appliqué une même compresse Supermold sur cinq grès de minéralogies et de porosités différentes artificiellement salés [Truj95]. Malheureusement, la quantité initiale de sel dans les échantillons n'est pas fournie dans la publication, l'efficacité d'extraction de la compresse ne peut donc pas être calculée.

2.2.7. Additifs

Deux types d'additifs sont parfois ajoutés en petite quantité dans les compresses : des biocides et des composants améliorant l'adhésion au substrat.

Un biocide est parfois inclus préventivement à la compresse pour éviter le développement de micro-organismes si cette dernière doit rester en place humide pendant une longue période. Une solution à 5% de pentachlorophénate de sodium [Ball70] et du thymol [Hamm91, Sied94, Sied95b], un autre dérivé du phénol, ont été utilisés à cet usage. Une solution de 7% de céquartyl (un ammonium quaternaire) [View96] a, elle, été ajoutée à l'eau de pré-mouillage plutôt qu'à la compresse même. Un seul exemple de traitement curatif de moisissures s'étant développées sur des compresses a pu être trouvé dans la littérature [Tayl02]. Il a consisté en la pulvérisation d'une solution aqueuse de Bora-Care (Nisus Coporation, Rockford, TN), un insecticide et fongicide courant (composant actif : tétrahydrate octaborate de disodium).

Dans le brevet du procédé Tollis, un tensioactif (ou surfactant) est ajouté pour améliorer l'adhésion de la compresse à des surfaces verticales sans effets néfastes particuliers [Fant00].

La méthylcellulose (MC) [Doma96] et la carboxyméthylcellulose (CMC) [DeWi96], mais aussi l'agar-agar (substance gélatineuse épaississante dérivée d'algues), une solution de 1% de glycérine [Lehm87] et des gels protéiques [Verg05] ont également été utilisés pour améliorer l'adhésion de la compresse.

Ces substances possèdent également d'autres propriétés : une viscosité relativement élevée à faible concentration, une capacité de rétention d'eau (formation de gels), une action déflocculante (maintien des fibres de cellulose désagrégées en suspension). Elles améliorent donc la maniabilité de la compresse mais peuvent également entraver la circulation de l'eau [Verg05]. Ce défaut peut être mis à profit pour ralentir le séchage de la compresse. Du CMC ou de l'hydroxylpropylcellulose (HPC) appliqué sur la surface d'une compresse de cellulose crée ainsi une barrière partielle à l'évaporation de l'eau [Hamm96b].

2.2.8. Evaluation des propriétés des compresses

La plupart des études ne caractérisent les compresses que sous l'angle de l'efficacité du dessalement. Or cette dernière dépend non seulement de la compresse mais aussi du sel à extraire (nature, concentration, etc.), du substrat (en particulier des caractéristiques de son réseau poreux), de la mise en œuvre suivie et de l'environnement maintenu pendant le dessalement. Ceci condamne alors l'évaluation de la performance

d'une compresse à des cas particuliers, rendant toute comparaison entre publications impossible et empêchant l'émergence de tendances générales.

Lorsque les propriétés propres des compresses sont étudiées, elles sont, dans la très grande majorité des cas, évaluées uniquement de manière qualitative et non quantitative, que cela soit leur adhésion au substrat et leur retrait au séchage [Bow175, Doma96] ou leur facilité de préparation et d'application et leur maniabilité [Lazz90, Doma96].

Une étude récente qui a cherché à quantifier la consistance et l'adhésion de sept compresses (formulations cellulose pure, argile-sable, cellulose-sable et argile-cellulose-sable) fait néanmoins exception [Bour08a]. Les auteurs ont mesuré l'évolution de ces propriétés en fonction de la teneur en eau de la compresse à l'aide de trois tests : un essai d'étalement à la table (*flow test*), un essai de pénétration du cône et un test « maison » d'adhésion. Pour toutes les compresses, l'étalement et la pénétration augmentent en fonction de leur teneur en eau. Trois zones de consistance peuvent alors être successivement définies : compact, plastique (domaine supposé optimal de maniabilité) et fluide. A l'inverse, il existe pour chaque formulation une teneur en eau optimum pour laquelle l'adhésion est maximum. Cette valeur correspond à un éventail étroit de consistance (pénétration du cône inférieur à 5mm et un étalement de 2 à 35%).

Une seule étude a quantifié de manière détaillée les propriétés liées au transport de l'eau des compresses (formulation quadra-composant argile-cellulose-sable-sphères creuses) [Ettl03]. Les auteurs ont ainsi mesuré la densité, la porosité, la porosité libre, le coefficient de résistance à la diffusion de la vapeur (μ) et le coefficient d'absorption capillaire (W [$\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-0,5}$]) à la fois du substrat et des compresses. Aucun détail n'est malheureusement fourni sur la façon dont ces tests normés conçus pour des matériaux poreux solides ont été adaptés aux compresses.

De façon extrêmement intéressante, Ettl et Krus ont aussi évalué expérimentalement la résistance au transport capillaire à l'interface substrat-compresse, attribuant à cette « couche de résistance » fictive un coefficient d'absorption capillaire W_r . Comme W_r est plus faible que W_{substrat} , cette couche de résistance est le facteur limitant du transport capillaire entre le substrat et la compresse. W_r est aussi corrélé à la quantité de sel extrait par la compresse. Ainsi, après 60 jours, un mortier de chaux ($W_r=0,1\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-0,5}$) extrait deux fois moins de sel ($7,1\text{kg.m}^{-2}$) qu'une compresse quadra-composant ($W_r=1,2\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-0,5}$, sel extrait $15,6\text{kg.m}^{-2}$).

Certaines études s'intéressent également aux éventuels effets secondaires néfastes de la compresse sur l'état de conservation du substrat. La compresse doit pouvoir être retirée sans abîmer le matériau, ni laisser de résidu, ni décolorer le support avec lequel elle ne doit pas avoir d'interactions chimiques. Ces propriétés sont toujours évaluées visuellement, éventuellement avec un microscope, et ne semblent jamais faire l'objet de mesure quantitative [deFB93, Doma96].

Seule la teneur en sels solubles des compresses vierges est fréquemment quantifiée pour pouvoir, non seulement l'intégrer au calcul de l'efficacité du dessalement, mais surtout s'assurer que les compresses

n'introduisent pas des sels supplémentaires dans le substrat. Une quantité non négligeable de sulfates a ainsi été détectée dans une compresse commerciale Supermold (0,54%_m) [DeWi96].

2.3. Substrat

Lors d'un dessalement par compresse, les sels dissous sont transportés à travers le réseau poreux du substrat vers la compresse. Les caractéristiques du matériau, en particulier sa distribution de taille de pores, peuvent donc influencer la cinétique et l'efficacité du dessalement.

La majorité de la littérature concerne cependant des études de cas dans lesquelles le substrat est imposé, relativement peu d'études se sont donc intéressées à l'influence de la nature du substrat sur le dessalement [Skib86, Legr93, Matt95, Truj95, Carr06].

Deux études ont montré que l'efficacité du dessalement est d'autant plus élevée que la porosité de la pierre est faible. Ainsi, l'efficacité de dessalement d'un calcaire ($\phi_{\text{moy}}=38\%$) artificiellement contaminé par du NaCl est plus faible (15,4%) que celle (59,6%) d'un grès moins poreux ($\phi_{\text{moy}}=15\%$) [Skib86]. De même, 95% des sels superficiels et 78-82% des sels en profondeur sont extraits d'un marbre très peu poreux ($\phi_{\text{moy}}=0,5-2\%$) contre environ 35% et 40-55%, respectivement, pour un grès ($\phi_{\text{moy}}=19,8\%$) [Matt95].

Une autre étude nuance cependant cette conclusion en montrant que le faible pourcentage de sels extraits d'une pierre de plus grande porosité s'explique avant tout par le fait que cette dernière contient plus de sel [Carr06]. La masse de sel extrait est, elle, plus élevée. Cette étude a également montré que la présence de pores en bouteilles d'encre entrave le dessalement. C'est donc l'ensemble des caractéristiques du réseau poreux et non pas sa seule porosité qui influence l'efficacité d'extraction. Cette étude conclut également, sans fournir de données quantitatives, que la profondeur de dessalement est inversement proportionnelle à la quantité de sel extrait.

Deux autres études se sont intéressées au dessalement de cinq granites espagnols [Truj95] et de cinq grès allemands [Legr93]. Malheureusement les données publiées ne permettent pas de mettre en relation les caractéristiques des pierres et l'efficacité d'extraction des sels.

Une seule étude s'est intéressée à l'influence de la dimension des échantillons du matériau poreux sur l'efficacité du dessalement [Legr93]. Ce travail a montré que l'efficacité de chaque application de compresse est plus faible lorsque l'échantillon est plus grand. Ainsi pour un grès Breitbrunner imprégné de sulfate de magnésium, trois applications successives ont des efficacités propres de 55%-40%-28% lorsque les échantillon sont des cubes de 4cm, mais seulement de 35%-35%-15% pour des cubes de 8cm.

2.4. Sels

Lors d'un dessalement par compresse les sels cristallisés sont d'abord dissous, puis les ions transportés vers la compresse par advection et diffusion. La nature des sels va influencer les cinétiques de dissolution et de diffusion.

Plusieurs études se sont intéressées à l'influence de la nature du sel contaminant les échantillons sur son extraction [Gras91, Rage96, Verg96, Vice01, Leit05]. Elles ont montré que les chlorures et les nitrates sont extraits avec des taux voisins (entre 65 et 90% [Gras91, Leit05]) alors que l'efficacité d'extraction des sulfates est bien moindre (environ 10% [Gras91, Leit05]). Cette différence est attribuée à la plus faible solubilité des sulfates. Cette extraction sélective des ions peut avoir comme conséquence la cristallisation après le traitement de dessalement de sels différents, éventuellement plus néfastes, de ceux présents initialement. Ainsi, l'enrichissement relatif en sulfates, bien moins extraits que les autres ions, a favorisé après dessalement, la cristallisation du gypse sur des peintures murales conduisant à de nouvelles détériorations [Leit05].

L'efficacité de dessalement d'un ion donné est aussi influencée par la présence d'autres sels. Ainsi, l'efficacité individuelle d'extraction de NaCl, KNO₃ ou Na₂SO₄ est quasiment toujours meilleure lorsque le sel est en présence des deux autres que lorsqu'il est seul [DeWi96]. On notera que Charola et ses collaborateurs avaient au contraire mis en évidence que la quantité totale de sel extrait par immersion est plus faible lorsque deux sels possédant un cation commun sont présents ensemble que lorsqu'un seul des sels est présent [Char01].

Plusieurs expériences ont mis en évidence que l'efficacité de dessalement dépend également de la quantité de sel initialement contenu dans le substrat. Une étude a ainsi montré que pour toutes les compresse testées, l'efficacité de dessalement d'échantillons contaminés avec une solution de chlorure de sodium à 5% est légèrement plus élevée que pour ceux contaminés avec une solution à 10% [Doma96].

Des études qui ont utilisé plusieurs substrats de porosité différente contaminés par la même solution ont aussi mis en évidence que l'efficacité de dessalement est plus faible lorsque la quantité de sel dans l'échantillon est plus grande (Tableau 1.8) [Skib86, Carr06]. Il n'est cependant pas possible dans ces études de séparer l'influence de la porosité des pierres de celle de la quantité de sel introduite sur l'efficacité de dessalement.

<i>Pierre</i>	<i>Porosité [%]</i>	<i>NaCl introduit [g]</i>	<i>Efficacité du dessalement [%]</i>	<i>Publication</i>
Grès N	20,7	6,59	53,0	[Skib86]
Calcaire K	38,3	13,40	15,4	[Skib86]
Calcaire ML	8	0,926	44,9*	[Carr06]
Calcaire BL	35	2,529	18,3*	[Carr06]

Tableau 1.8. Porosité, teneur en chlorure de sodium et efficacité de dessalement pour quatre pierres différentes d'après des données de la littérature. (*) efficacité pour le traitement A seulement.

Enfin, plusieurs études ont montré que le taux d'extraction ne dépend pas uniquement du sel mais de la combinaison compresse-sel. Ainsi dans une expérience, une compresse de sépiolite extrait les nitrates plus efficacement que les chlorures alors qu'une telle différence n'est pas observée avec une compresse de

cellulose [Brad86]. Dans une autre étude, le kaolin extrait les nitrates beaucoup plus efficacement (55,9%) que les chlorures (10,0%) alors qu'une autre argile (type non précisé) extrait plus efficacement les chlorures (60,2%) que les nitrates (44,5%) et que du papier journal extrait ces deux ions avec des efficacités relativement proches (chlorures 29,2%, nitrates 35,9%) [DeWi96].

2.5. Procédure de dessalement par compresse

La plupart des études sur le dessalement par compresse se sont concentrées sur l'influence de la nature de la compresse, et dans une moindre mesure du substrat poreux et des sels, sur l'efficacité d'extraction. Seule une demi-douzaine de publications a pu être localisée qui ont étudiées l'influence d'un élément de la procédure du dessalement. Sous le terme de procédure sont ici regroupés la préparation du substrat, en particulier son humidification, la mise en place de la compresse, l'environnement maintenu pendant le dessalement, la durée et le nombre d'applications.

2.5.1. Préparation du substrat et la question du mouillage

La surface du matériau poreux est fréquemment nettoyée à la brosse ou au pinceau avant dessalement afin d'éliminer les éventuelles efflorescences salines et les divers débris qui pourraient diminuer l'adhésion de la compresse [Ashu88, Fass94, Truj95, DeWi96, Mert01, Brom02, Lomb04].

Le procédé de dessalement exige la mise en solution des sels cristallisés. L'eau nécessaire peut provenir soit de la compresse elle-même, soit d'un apport extérieur. La question de savoir si cet apport en eau contribue à redistribuer les sels plus en profondeur à l'intérieur du matériau poreux, et donc diminue l'efficacité du dessalement, n'a toujours pas été tranchée. Une idée pour contrôler cette redistribution possible des sels serait de commencer par imprégner le substrat d'un medium apolaire qui ne dissoudrait pas les sels mais qui formerait une barrière temporaire à l'intérieur du matériau poreux évitant une pénétration trop en profondeur de l'eau appliquée par la suite [Pühr90]. Une seule étude a testé brièvement cette idée en utilisant du benzène (un carcinogène) comme agent de pré-mouillage mais son usage ne semble avoir eu aucun effet [Matt95].

On peut également essayer d'éviter la redistribution des sels en profondeur en humidifiant le matériau poreux par une surface opposée à celle où la compresse sera appliquée lorsque cela est possible, pour favoriser un mouvement unidirectionnel des sels vers la compresse. Une voûte a ainsi été dessalée en apportant l'eau par l'extrados et en appliquant le mortier dessalant sur l'intrados [Mout96].

La majorité des études publiées ne fournissent aucun détail sur le pré-mouillage. On peut alors supposer que dans la majorité des cas le substrat est humidifié uniquement par l'eau contenue dans la compresse, ce qui limite nécessairement la profondeur d'humectation et donc de dessalement. Une étude a montré sur

un grès que la pénétration de l'eau décroît avec la teneur en eau de la compresse [Grün96]. La profondeur d'humectation maximale est de 4cm avec une compresse 1:6,5m cellulose:eau (100% de saturation) mais seulement de 2,2cm pour une compresse de 40% de saturation. Dans ce cas la profondeur de dessalement peut donc être sélectivement ajustée par la modification de la teneur en eau de la compresse.

Le substrat peut aussi être mouillé directement, avant l'application de la compresse, pour augmenter la quantité d'eau présente dans la pierre mais aussi pour éviter l'absorption de l'eau de la compresse, et donc son séchage prématuré, par le substrat. Certains cherchent alors à saturer une couche superficielle du substrat pour augmenter la profondeur de dessalement [Legr93, Kühl00], alors que d'autres recherchent une saturation totale de la maçonnerie. [Bowl75, Ashu88, USGSsd]. Dans ce dernier cas, le pré-mouillage peut alors durer plusieurs jours et la quantité d'eau introduite être très importante.

Si l'eau de pré-mouillage est généralement apportée par vaporisation, elle peut également être apportée par une compresse spéciale, à haute teneur en eau, appliquée sur le substrat et conservée humide pendant plusieurs jours [Witt96, Mert01]. Cette compresse est ensuite retirée et la compresse de dessalement appliquée.

Enfin, le pré-mouillage peut être accompli par immersion dans un bain d'eau pour des échantillons de laboratoire [DeWi96] ou pour des éléments architecturaux préalablement démontés [View96].

Si dans la majorité des cas l'eau est apportée au substrat avant l'application de la compresse, des méthodes ont été développées dans lesquelles l'eau est apportée en permanence, tout au long du dessalement, par une zone du substrat alors que le reste de la surface du matériau est recouverte de la compresse. Les résultats obtenus par une telle procédure, essentiellement utilisée sur des objets, sont assez impressionnants, que cela soit sur une sculpture en craie (250g.m⁻² de sel extrait [Ball70]), un tuff rhyolitique (97% des sulfates extraits [Sied94, Sied95a&b, Sied96]), des briques fortement contaminées (320g et 400g sel extrait par brique [Frie94]) ou une tuile en céramique (concentrations résiduelles en nitrates < 0,1‰, chlorures < 0,02‰ et sulfates < 1‰ [Schu92]).

De l'eau a également été vaporisée en continu sur la face extérieure d'un mur en briques plein d'épaisseur modérée alors qu'une compresse était appliquée sur sa face intérieure lors du dessalement complet d'un petit bâtiment [Tayl02]. Les auteurs estiment cependant que l'alternance de 3-5 jours de mouillage et de 2 jours de séchage aurait permis l'extraction d'une quantité de sel plus importante.

Une procédure intermédiaire entre un unique pré-mouillage initial et un mouillage en continu du substrat est d'apporter de l'eau avant chaque nouvelle application de compresse pour resaturer le substrat [DeWi96, Krau03]. Cette approche est aussi adoptée lorsque le substrat est séché sans compresse entre chaque application dans le but de recristalliser les sels près de la surface et les rendre plus accessibles [Bowl75, Fant00, Mert01]. Un risque est alors d'accroître la détérioration de la couche superficielle du matériau.

Le procédé breveté de dessalement des façades Tollis utilise un procédé original de mouillage discontinu [Fant00]. L'eau est apportée par un réseau de tuyaux microporeux noyés dans la compresse elle-même, ce

qui permet d'alterner les phases de mouillage et de séchage de la compresse. Le niveau d'humidité dans la compresse et la profondeur d'humidification de la pierre, et donc la profondeur de dessalement, sont contrôlés par un système de capteurs et le débit de l'eau ajusté automatiquement. Ce procédé a été utilisé avec succès lors du dessalement du château des Ducs de Bretagne à Nantes [Mert01].

Une seule étude comparant deux procédures de mouillage a pu être trouvée dans la littérature [Vice01]. Des échantillons artificiellement salés (NaCl , NaNO_3 ou Na_2SO_4) sont scellés sur leur pourtour laissant seulement deux faces opposées libres. L'étude compare une procédure « sèche » dans laquelle l'eau absorbée par le substrat provient uniquement de la compresse et une procédure « humide » dans laquelle l'eau de pré-mouillage est apportée au substrat pendant 4 jours par sa face inférieure, puis le mouillage est arrêté et la compresse appliquée sur la face supérieure de l'échantillon.

La procédure humide permet d'extraire 5 à 8 fois plus d'anions que la procédure sèche. Avec la procédure sèche, la concentration des ions après dessalement augmente avec la profondeur jusqu'à atteindre sa valeur initiale avant extraction. A l'inverse, avec la procédure humide, la concentration en sel près de la surface est proche de celle initiale, puis elle décroît avec la profondeur jusqu'à une valeur très faible. Bizarrement, malgré les quantités de sel extraites beaucoup plus importantes, les auteurs concluent que la procédure humide est à proscrire. Ils perçoivent peut-être la forte concentration finale de sel en surface comme un échec sans discerner l'avantage que constitue un substrat dessalé en profondeur.

2.5.2. Mise en place de la compresse sur le substrat

Sur site, une compresse peut être appliquée sur le substrat à la main, sans outils [Tayl02] ou avec taloches et truelles [Bowl75, Ashu88, DeWi96, USGSsd]. Elle est aussi parfois projetée au pistolet sur le parement [Fass98, Fant00, Mert01, Ettl03, Leit05].

Dans la majorité des cas publiés, quelle que soit la nature de la compresse, l'épaisseur utilisée (ou recommandée) d'application est centimétrique, généralement comprise entre 1cm et 3cm [Bowl75, Faug85, Ashu88, Gras91, Schu92, Truj95, Hamm96b, View96, DeWi96, Doma96, Kühl00, Brom02, Lomb04, USGSsd] mais jusqu'à 5cm [Mert01, Tayl02, Ettl03]. Il faut cependant noter que dans quelques cas une compresse beaucoup plus fine, entre 1mm et 5mm d'épaisseur, est utilisée [Ball70, Bläu96, Fass98, Vice01, Leit05, Carr06].

Une seule publication fait mention de l'étude de l'influence de l'épaisseur de la compresse sur l'efficacité du dessalement, mais elle ne fournit malheureusement aucun résultat [Schu92]. On signalera néanmoins qu'une étude a montré que pour une compresse de nettoyage de multiples applications de couches fines sont plus efficaces qu'une seule application en couche épaisse [DeWi92].

Dans la quasi-totalité des cas, la compresse est constituée d'une seule couche d'un même mélange. Un exemple existe cependant dans lequel un papier absorbant imprégné d'eau est d'abord appliqué sur la pierre, puis de la poudre sèche d'attapulgit est ajoutée à la surface du papier [Gall82]. Ce dessalement est un échec, mais l'idée d'utiliser une compresse constituée de plusieurs couches semble très intéressante. Un tel système pourrait permettre de dissocier les caractéristiques demandées à une compresse (adhésion au substrat, succion de la solution saline, etc.) pour les associer à des matériaux différents. Une compresse à deux couches peut également être vue comme une compresse classique utilisant une couche de séparation.

Une couche de séparation entre le substrat et la compresse est couramment utilisée en conservation pour éviter d'endommager la surface fragile du matériau ou de laisser de résidus défigurants lors du retrait de la compresse [Witt96, Eglo00 cité par Verg05]. En conservation, le papier japon est probablement le matériau le plus courant pour cet usage. Cette appellation générique recouvre une très large gamme de papiers fabriqués à la main à partir de fibres végétales ayant tous une très grande résistance à la traction. On trouve également comme couche de séparation de la gaze chirurgicale [Verg96] et du tissu polyester [Brad86].

Une couche de séparation se présentant non pas sous la forme d'une feuille, mais d'une pâte humide de fibres de cellulose a également été utilisée avec beaucoup de succès pour éviter la pénétration d'une compresse bentonite-cellulose-sable dans les pores de la pierre et pour faciliter son enlèvement [Sied94, Sied95a&b, Sied96].

Certains considèrent qu'une couche de séparation améliore l'adhésion de la compresse au support [Witt96] et augmente la surface de contact capillaire entre la compresse et le substrat [Hamm96b]. Cependant l'opinion majoritairement exprimée dans la littérature est qu'une couche de séparation est une entrave au dessalement car elle a tendance à se décoller du substrat dès qu'elle sèche, interrompant le transport capillaire de la solution saline [Tayl02]. Deux à dix fois plus de sel est ainsi extrait lorsqu'une compresse de cellulose est appliquée sans couche de séparation que lorsqu'une gaze chirurgicale est utilisée [Verg96].

Une seule étude a testé différents couches de séparation : papier japon, papier Eltoline (un tissu léger fait de longues fibres de chanvre de Manille), papier 'M' et papier Dexter [Brad86]. Tous ces papiers ont bien adhéré au substrat, sans différence décelable, mais c'est finalement un tissu polyester (Térylène - Polyéthylène téréphtalate) à fine mailles, non testé, qui a été utilisé lors du dessalement complet de sculptures.

Dans la pratique, un bon contact entre la compresse et le substrat est parfois maintenu pendant toute la durée du dessalement par des moyens physiques par l'utilisation d'un grillage appliqué à la surface ou intégré à la compresse [Bowl75, Ashu88, Simo96, Fant00, USGSsd], de plaques flexibles de polyuréthane [Bläu96] ou encore à l'aide de bandes de toile de jute [Ashu88] et de bandes médicales en coton élastique [View96, Verg96].

Une ou deux couches d'un mortier de chaux maigre appliqué dès que la compresse commence à sécher ont également été utilisées pour cet usage [Simo96, Hamm96a]. La chaux, du fait de son caractère alcalin, évite également toute détérioration microbiologique de la compresse.

Enfin, une bonne adhésion entre la compresse et le substrat peut simplement être maintenue en pressant régulièrement à la main la compresse humide afin d'éliminer tout excès d'eau et d'air à l'interface [Tayl02].

2.5.3. Environnement pendant le dessalement

La question de savoir quel doit être l'état de la compresse lors de son enlèvement est peu débattue dans la littérature. Le consensus est qu'une compresse doit être laissée sécher lentement jusqu'à son décollement spontané du support ou son séchage complet [Ashu88, Mini03, Krau03, USGSsd]. Dans seulement quelques cas, la compresse est retirée du substrat humide [Ball70, Bläu96, Grün96].

On cherchera donc généralement à maintenir pendant un dessalement un environnement favorable à un séchage lent. Dans des lieux à humidité relative très élevée, cela se traduira par l'ouverture des fenêtres [Bowl75], le chauffage [Fazi86, Fass94] ou l'arrêt temporaire d'humidificateurs [Hamm91]. On évitera également les apports d'eau extérieurs (pluie, condensation, etc.) qui peuvent entraîner une re-pénétration des sels dans la pierre [Verg05].

Il est cependant plus fréquent de devoir ralentir le séchage de la compresse. Une pratique courante est de recouvrir la compresse d'un film imperméable juste après son application [Faug85, Skib86, Fazi86, Bläu96, Fant00, Vice01, Krau03, Lomb04, Carr06] qui est retiré après une durée assez variable d'une demi-journée [Kuma92] à 8 jours [Sied96]. Deux exemples font mention de l'utilisation d'une feuille semi-perméable [Faug85] ou « à diffusion ouverte » [Ettl03].

L'environnement plus large peut aussi être contrôlé simplement par l'utilisation d'une bâche [Ashu88, USGSsd] ou par des moyens plus lourds. Ainsi, lors du dessalement d'un petit bâtiment, l'environnement extérieur et intérieur (maintenu plus sec et moins humide) a été modifié afin de favoriser le transport des sels vers la compresse placée à l'intérieur [Tayl02]. Des éléments architecturaux démontés ont même été traités dans une chambre de dessalement à humidité relative contrôlée (45%) construite pour l'occasion [Rage96].

Dans un cas, pour des raisons qui ne sont pas explicitées, un séchage rapide de la compresse a été favorisé en maintenant les pierres dans un tunnel de séchage fermé, chauffé et ventilé pendant le dessalement [View96]. Les résultats du dessalement sont cependant satisfaisants.

Une expérience s'est intéressée à l'influence de la température ambiante (20°C ou 40°C) sur le dessalement [Legr93]. D'après les résultats partiels publiés, il semblerait qu'une température plus basse, et donc un séchage plus lent, conduit à un meilleur dessalement.

Deux études n'ont pas décelé de différence d'efficacité de dessalement entre une compresse conservée humide pendant une période et une qui est laissée sécher immédiatement [Schu92, Sied96]. Ces deux

procédures ont également été examinées dans deux autres études qui n'ont malheureusement pas pu être obtenues [Frie84, Wind91 citées par Hamm96b].

L'étude probablement la plus complète a comparé une procédure « séchante » dans laquelle la compresse est immédiatement laissée sécher puis retirée sèche et une procédure « humide » pendant laquelle la compresse est conservée humide pendant tout le dessalement et retirée humide [Grün96]. Après quatre applications, 64% du sel (467g.m^{-2}) est extrait avec la procédure humide et seulement 18% (133g.m^{-2}) avec la sèche. Les auteurs attribuent cette différence à une durée et une profondeur de dessalement plus importantes et concluent que la procédure humide est la plus efficace.

Ce résultat, qui est largement cité dans la littérature, ignore cependant le fait que la condition initiale des échantillons n'est pas identique dans les deux procédures. Dans la procédure sèche, le sel contaminant est cristallisé, les échantillons étant séchés après imprégnation et entre chaque application de compresse, alors que le sel est toujours maintenu en solution dès l'imprégnation dans la procédure humide, les échantillons n'étant jamais séchés. De plus, dans le premier cas, chaque séchage reconcentre le sel dans la partie basse des échantillons en contact avec le plateau de l'étuve. Il n'est donc en réalité pas possible d'attribuer la différence d'efficacité au seul fait que la compresse est maintenue humide ou laissée sécher.

2.5.4. Nombre et durée des applications

La durée de chacune application de compresse rapportée dans la littérature varie assez largement, d'un jour [Brad86] à une semaine [Skib86] pour des petits échantillons ; de une à trois semaines pour les sculptures ou des pierres démontées [Ball70, Faug85, Sied94, View96, Sied96, Verg96, Kühl00] ; de 2 semaines à 2 mois, voir même une année entière [Simo96] sur site. Quant au nombre d'applications successives, s'il n'est pas imposé par un protocole de laboratoire, il est dans la majorité des cas compris entre deux et quatre.

Ces variations ne sont pas dues à des approches de traitement différentes mais reflètent la diversité des systèmes (pierre, sel, compresse, environnement) dessalés. Le consensus est, d'une part, que la durée d'une application est celle du séchage de la compresse et d'autre part, que le nombre d'applications n'est pas déterminé à priori mais que les compresses sont renouvelées jusqu'à que le dessalement soit jugé « suffisant ».

La durée d'application d'une compresse, qui peut révéler l'aspect cinétique du dessalement, influence son efficacité. Une première étude a en effet montré que la quantité de sel extrait augmente en fonction du temps d'application (8h, 24h et 72h), quel que soit le type de compresse utilisé [Lant92]. Cette augmentation est aussi d'autant plus forte que la compresse contient plus d'argile.

Une seconde série d'expériences a étudié des durées d'extraction nettement plus longues (30min, 3h, 3 jours, 2 et 4 semaines) et précise la conclusion précédente [Lomb04]. La quantité de sel extrait augmente avec le temps, mais la cinétique d'extraction varie fortement selon la composition de la compresse. Pour

une des compresses le maximum de sel est extrait après seulement trois heures d'application, lorsque la compresse est encore humide, alors que pour d'autres, l'extraction des sels ne début vraiment qu'après une durée comprise entre 3 jours et 2 semaines et peut se poursuivre au-delà d'un mois. La quantité de sel extrait est, elle, en partie corrélée avec le comportement au séchage de la compresse, l'élément déterminant n'étant pas la vitesse de séchage mais la teneur en eau de la compresse à la fin de la phase I (période à taux d'évaporation constant).

Une autre étude a mis en évidence des différences de cinétique d'extraction [Lant92]. Ainsi après 8h d'application, l'efficacité d'une compresse de sépiolite n'est que de $\sim 3\%$ contre $\sim 50\%$ pour une compresse cellulose-sépiolite mais, après 72h, elle atteint $\sim 63\%$, une valeur proche de celle de la compresse cellulose-sépiolite ($\sim 70\%$).

Etroitement liée à la question de la durée d'application est celle de la fréquence, c'est-à-dire du nombre d'applications optimal pour une même durée totale de dessalement. Une étude n'a montré aucune différence significative entre trois applications courtes (8h ou 24h) et une application longue (24h ou 72h, respectivement) quels que soient la durée totale d'application et le type de compresse utilisé [Lant92]. Aucun détail n'est malheureusement donné sur le traitement des échantillons entre chaque application de compresse. L'efficacité ne dépendrait donc pas du nombre d'applications, mais de la durée totale du dessalement et du type de compresse. Cependant, les durées d'application sont relativement courtes et ne permettent peut-être pas une différenciation des deux procédures.

Une autre étude au design expérimental complexe utilisant trois compresses, trois pierres et trois sels différents a comparé deux applications de 4 jours (pendant lesquelles la compresse est maintenue humide) à 4 applications d'un jour suivi d'une application de 4 jours [Carr06]. Chaque application est suivie d'une journée de séchage. Les expériences montrent qu'un régime d'application n'est pas universellement meilleur que l'autre. L'efficacité dépend de la solubilité du sel d'imprégnation, les sels les plus solubles étant extraits plus efficacement par des applications de courte durée et, dans une moindre mesure, des caractéristiques du réseau poreux de la pierre.

Plusieurs d'études observent que l'efficacité d'extraction décroît à chaque application de compresse [Bowl75, Gras91, Legr93, Tayl02]. L'efficacité de la deuxième compresse peut être deux à trois fois plus faible que celle de la première [Schu92, Fass94].

Cependant, d'autres études offrent des contre-exemples à cette décroissance. Ainsi l'efficacité de dessalement peut rester identique à chaque application [Mert01]. La quantité de sel extrait ne décroît pas non plus nécessairement [Bläu96, Ettl03]. L'évolution de l'efficacité de chaque application dépend également de la nature de la compresse [deFB93] et du type de sel extrait [DeWi96]. Des différences de cinétique de dissolution expliquent probablement pourquoi dans un cas pratique la majorité des nitrates sont extraits à la première application, alors que c'est la deuxième application qui extrait la majorité des sulfates [Mert01].

L'action de compresses successives sur la répartition des sels à l'intérieur du matériau a également été étudiée par l'intermédiaire de profils de concentration. Dans deux exemples de la littérature, la première compresse extrait essentiellement les sels proches de la surface. La deuxième compresse a ensuite pour effet principal de transporter vers la surface et de commencer à extraire des sels situés plus en profondeur, enrichissant parfois temporairement une zone de profondeur moyenne. Il faut parfois attendre la troisième compresse pour que la concentration des sels commence à diminuer sur toute la profondeur de la pierre [Bowl75, Fant00].

2.6. Suivi du dessalement en temps réel

L'évaluation d'un dessalement est généralement faite, au mieux, après chaque application de compresse en quantifiant le sel extrait par la compresse et/ou en mesurant la variation de la concentration en sel dans le substrat. Rares sont les études de laboratoire qui ont mis en place un suivi en temps réel du dessalement car celui-ci nécessite de disposer d'une technique analytique non destructive adéquate. Idéalement, celle-ci doit permettre de mesurer la concentration ionique dans le substrat et dans la compresse au cours du temps. C'est cependant généralement la teneur en eau qui est évaluée et l'hypothèse (inexacte) d'une concentration ionique uniforme dans le matériau poreux est faite.

L'atténuation des rayons gamma (ou gammadensimétrie) a longtemps été une des rares méthodes instrumentale permettant d'étudier le transport de l'eau dans un milieu poreux. A la fin des années 1970, l'imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM) a pour la première fois été utilisée sur des matériaux de construction [Gumm79] et son utilisation pour l'étude de l'absorption d'eau et le séchage des matériaux poreux s'est répandue [Pel95, Pel96]. Aucune de ces techniques ne mesurait cependant la concentration des ions.

A la fin des années 1990, les rayons X ont permis pour la première fois une visualisation expérimentale du transport des sels dans des matériaux poreux de construction [Fran98]. Des chercheurs du Fraunhofer Institute for Building Physics ont alors combiné la résonance magnétique nucléaire (RMN) et la gammadensimétrie pour obtenir simultanément la teneur en eau et la teneur en ions dans un matériau poreux [Ruck00, Holm00]. Plus récemment, une instrumentation RMN spécifique a été développée à l'université technique d'Eindhoven qui permet de mesurer à la fois la teneur en eau et celle en ion sodium dans un matériau poreux [Pel01, Pel02].

Cette instrumentation a été utilisée pour étudier le séchage de deux matériaux poreux (une brique et un grès) artificiellement salés et enduits d'un mortier gras de chaux (mortier dessalant) [Petk04, Petk05]. La majorité des pores du mortier ($d_{\text{moy}}=0,1-0,9\mu\text{m}$) sont plus petits que ceux du grès ($d_{\text{moy}}=15-45\mu\text{m}$) mais plus grands que ceux de la brique ($d_{\text{moy}}=2-22\text{nm}$). Après carbonatation du mortier, l'ensemble de

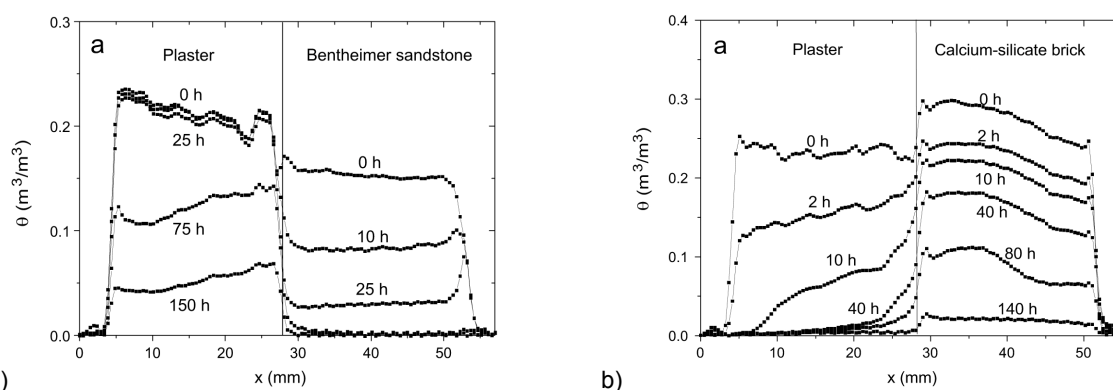


Figure 1.9. Evolution du profil de la teneur en eau au cours du séchage d'échantillons substrat-mortier saturés avec une solution de chlorure de sodium (a) échantillon grès-mortier, (b) échantillon brique-mortier [Petk05].

l'échantillon (substrat et mortier) est saturé par une solution de NaCl (4mol.L^{-1}) puis séché uniquement par la surface extérieure du mortier ($\text{HR} < 1\%$, flux d'air $= 0,7\text{L.min}^{-1}$).

Les expériences ont montré que la distribution finale du sel dans les assemblages est déterminée par leur comportement au séchage, qui est, à son tour, essentiellement lié aux différences de tailles de pores entre le substrat et le mortier. Le grès ayant des pores plus gros sèche avant le mortier (Figure 1.9a). Les ions présents dans la pierre sont alors transportés dans le mortier où la majorité du sel cristallise, il y a dessalement du grès (Figure 1.10). La brique dont les pores sont plus petits que ceux du mortier contient encore de la solution saline une fois le mortier sec (Figure 1.9b). Une partie importante du sel cristallise alors dans le substrat. En fin de dessalement la teneur en sel est presque la même dans la brique et dans le mortier, ce qui était la situation initiale. Le substrat n'est pas dessalé (Figure 1.10).

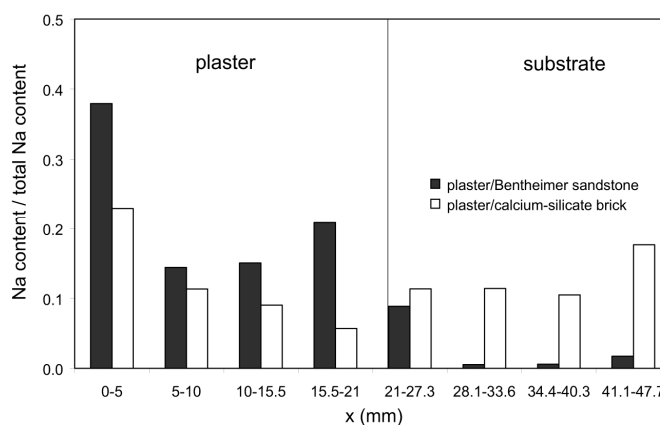


Figure 1.10. Distribution normalisée de la teneur en ion sodium en fin de dessalement en fonction de la profondeur pour des assemblages grès-mortier et brique-mortier [Petk05].

Aucune étude n'a été trouvée dans la littérature utilisant une technique de résonance magnétique nucléaire pour suivre le dessalement d'un matériau poreux par une compresse traditionnelle (et non un mortier dessalant).

2.7. Evaluation de l'efficacité d'un dessalement

La méthode la plus souvent utilisée (environ 80% des cas présentés dans la littérature) pour évaluer l'efficacité d'un dessalement est indirecte : le sel présent dans la compresse en fin de traitement est

quantifié. Dans environ 40% des cas c'est l'unique méthode employée, mais dans 40% des cas elle est utilisée en complément de l'évaluation directe de la quantité de sel présent dans le matériau avant et après traitement. Cette dernière méthode (utilisée seule dans 20% des cas) est nécessairement destructive pour le substrat, ce qui n'est pas toujours acceptable sur les objets du patrimoine. Quelques auteurs rapportent que la teneur en sel de la compresse est corrélée avec celle de la pierre [Schu92, Ettl03], cependant d'autres ont montré qu'il existe souvent des divergences entre ces deux mesures [Gall82, Lomb04].

2.7.1. Méthodes analytiques de quantification des sels

L'échantillon de substrat ou de compresse est d'abord additionné d'eau déionisée, très souvent en suivant le protocole recommandé par la norme italienne NORMAL 13/83 [Grup83] fréquemment utilisée en conservation (voir par exemple [Fass94, Vice01]), mais d'autres procédures ont récemment été proposées [Inig01].

Une fois les ions en solution, des méthodes analytiques classiques sont utilisées pour doser soit la quantité totale d'ions (le plus souvent par conductimétrie, plus rarement par gravimétrie), soit la concentration individuelle de certains ions caractéristiques (souvent par chromatographie ionique ou par des méthodes de titration) (Tableau 1.9). Dans un seul exemple, la conductivité électrique a été utilisée pour estimer in situ, sans prélèvement, la quantité de sel présent avant et après dessalement par l'intermédiaire de la teneur en eau du substrat [Hamm91].

<i>Méthode analytique</i>	<i>Références bibliographiques</i>
Conductimétrie	[Lazz90, deFB93, Webe93, Truj95, View96, Witt96, Quay00, Tayl02]
Analyse gravimétrique	[Mert01].
Chromatographie ionique	[Truj95, Matt95, Simo96, Verg96, Grün96, Mert01, Vice01, Lomb04]
Méthodes de titration	[Skib86, deFB93, Rage96, Carr06]
Spectroscopie d'absorption atomique	[Webe93, Truj95]
Spectroscopie d'émission atomique	[Simo96]
Spectroscopie ultra-violet	[Verg96]
Electrodes à ions sélectives	[Bläu96, Lomb04]
Turbidimétrie	[Carr06]
Colorimétrie	[Rage96]
Photométrie	[Bläu96]
Bandelettes tests	[Webe93, DeWi96, View96]
Conductivité électrique	[Hamm91]

Tableau 1.9. Méthodes analytiques utilisées pour quantifier les sels citées dans la littérature.

2.7.2. Echantillonnage du substrat

Un des problèmes de l'échantillonnage direct du substrat est que les prélèvements avant et après traitement ne peuvent pas être effectués exactement au même endroit [Bläu05]. La distribution spatiale des sels pouvant être assez hétérogène, il est alors nécessaire d'augmenter le nombre d'échantillons pour diminuer l'incertitude sur l'efficacité du dessalement.

Les sels étant fréquemment concentrés près de la surface du substrat, des erreurs importantes d'interprétation de la concentration en sel dans le matériau poreux peuvent aussi être commises si la profondeur du prélèvement n'est pas prise en compte (Figure 1.11).

Les sels pouvant passer d'ions en solution à un état cristallin, les conditions environnementales ambiantes, la teneur en eau de la pierre, et donc la période de prélèvement, peuvent avoir des conséquences sur l'identification des efflorescences [Sawd05b] et la quantification des sels [Bläu05]. Les tests de dessalement de la Salt tower à Londres ont ainsi mis en évidence que le profil de distribution du sel obtenu par carottage du substrat juste après le retrait de la compresse (substrat encore humide) est nettement modifié une fois que le substrat est sec [Bowl75].

2.7.3. Echantillonnage de la compresse

La teneur en sel de chaque application de compresse est généralement quantifiée soit dans la compresse toute entière (éventuellement retirée par sections pour obtenir une distribution spatiale [Webe93]), soit dans un échantillon représentatif prélevé après homogénéisation de la compresse [Faug85, Witt96, Ettl03]. Une compresse non utilisée de même composition doit être testée avec le même protocole pour obtenir la valeur vierge de référence qui sera intégrée au calcul de l'efficacité [Bläu05]. Le dosage des sels pourra être faussé si la compresse contient un additif ionique (un biocide par exemple [View96]) ou une argile ayant une capacité d'échange d'ions importante [Mini03], mais aussi bien-sûr si la compresse est en partie réutilisée pour des applications successives [Faug85], même si un effort est fait pour la laver [Fant00]. L'interprétation des résultats peut également être faussée par la précipitation, lors de la mise en solution, d'un nouveau sel qui n'était pas présent à l'intérieur du réseau poreux. La

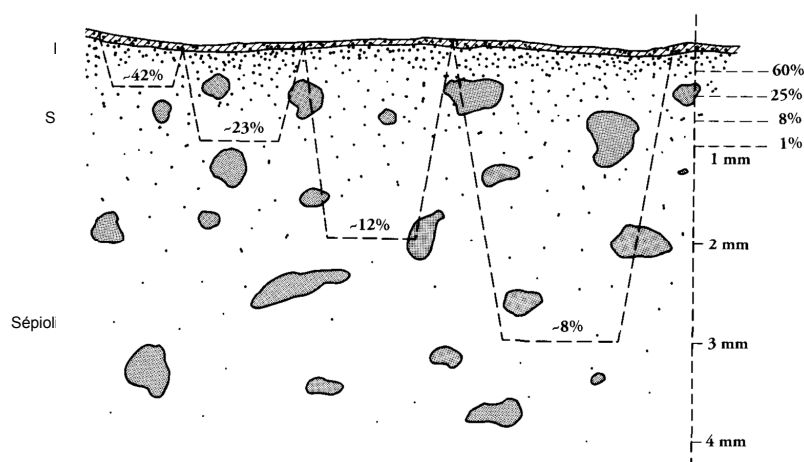


Figure 1.11. Concentration apparente de gypse dans un matériau pour des prélèvements de 0,5mm, 1mm, 2mm et 3mm de profondeur lorsque la distribution en sel est inhomogène. A droite, les pourcentages massiques réels de gypse à des intervalles arbitraires de 25mm [Matt91].

précipitation de la calcite (CaCO_3) a ainsi été observée lors de la mise en solution de gypse ($\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et de thermonatrite (Na_2CO_3), ce qui a abouti à une sous-estimation de la teneur en gypse [Bläu05].

De nombreuses études (voir par exemple [Brad86, DeWi96, Tayl02]) expriment la teneur en sel par rapport au poids de la compresse (pourcentage massique). Une telle unité rend le résultat dépendant de la densité et de l'épaisseur de la compresse et peut conduire à des erreurs d'interprétation (Figure 1.12).

Ainsi, la comparaison directe de la quantité de sel extrait par unité de masse par deux compresses (cellulose pure et 2:1m cellulose:attapulgit) amène à la conclusion erronée que la compresse de cellulose (plus légère) est plus efficace, alors même que la teneur en sel de la pierre après dessalement montre qu'il n'y a guère de différence entre les compresses [Grün96].

Comme l'on fait remarquer plusieurs auteurs [Ball70, Simo96, Verg01b, Verg03, Bläu05], il est beaucoup plus pertinent d'exprimer l'efficacité d'extraction d'une compresse en masse de sel par unité de surface du substrat que par unité de masse de compresse.

2.7.4. Critères d'arrêt du dessalement

Il n'y a guère de consensus dans la littérature sur le critère à utiliser pour décider de l'arrêt d'un dessalement. Dans la pratique, la teneur en sel dans la compresse est souvent quantifiée après chaque application, alors qu'en raison de son caractère destructif l'échantillonnage du substrat est beaucoup moins fréquent. Le dessalement est donc généralement arrêté sur la base de la teneur en sel de la compresse.

Certains auteurs ont affirmé que la conductivité de la solution extraite de compresses successives doit toujours décroître pour qu'un dessalement soit correct [Ciab90]. Un tel raisonnement ne prend malheureusement pas en compte les aspects cinétiques de la dissolution et de l'extraction des sels. D'autres considèrent le dessalement comme achevé lorsque la teneur en sel de la compresse est « suffisamment basse » [Faug85, Kühl00], en-dessous de la limite de détection de la méthode d'analyse [Skib86, Kuma92] ou égale à celle d'une compresse vierge [Truj95].

Une faible évolution de la teneur en sel entre deux compresses successives reste cependant le critère d'arrêt le plus couramment utilisé. En réalité, ceci ne signifie pas que le dessalement du matériau est complet mais que l'extraction des sels est totale sur la profondeur du front d'humectation. Des efflorescences peuvent alors réapparaître quelques mois après le traitement, signe que seuls les sels les plus superficiels avaient été extraits [Gall82, Webe93, Webe97].

Le dosage des sels dans les compresses n'est donc pas suffisant pour contrôler l'efficacité d'un dessalement [Mini03]. La teneur en sel du substrat reste un bien meilleur indicateur du degré de dessalement atteint.

2.7.5. Suivi à long-terme du dessalement

Sur site, il n'est généralement pas possible d'obtenir un dessalement complet du matériau poreux et un suivi à long-terme est essentiel pour pouvoir adresser tout nouveau problème. En réalité, peu de dessalements font l'objet de contrôles réguliers, par une simple inspection visuelle des efflorescences [Schu92] ou bien par de nouvelles analyses de sel, éventuellement complétées par un suivi environnemental [Bowl75, Webe93, Webe97, Brom02, Tayl02].

De telles analyses effectuées dans une église autrichienne quatre ans après le dessalement ont révélé une stabilité du gradient de concentration en sel en profondeur, malgré une distribution spatiale très inhomogène des différents sels [Webe93, Webe97].

A l'inverse, la teneur en chlorures de la Salt tower de Londres, qui avait baissé de moitié sur 40cm de profondeur après dessalement, avait doublé entre 0-15cm un an après [Bowl75]. Ce dessalement ne doit cependant pas être nécessairement considéré comme un échec, la pierre restant dessalée en profondeur. Les sels de surface peuvent alors être extraits facilement par une nouvelle application de compresse dans le cadre d'un entretien périodique.

Des dessalements réguliers d'entretien sont d'ailleurs effectués dans plusieurs églises autrichiennes à chaque apparition de nouvelles efflorescences [Arno86, Arno90, Arno91] et chaque hiver sur les zones atteintes [Hamm91].

2.8. Bilan des expériences de dessalement par compresse

Malgré plusieurs dizaines d'années de travaux, peu de tendances générales émergent d'une revue de la littérature sur le dessalement par compresse. Plusieurs questions clés pour les praticiens portant sur la formulation d'une compresse, la durée et le nombre d'applications n'ont pas encore de réponses adéquates. Le problème le plus sévère est que beaucoup de publications fournissent des données insuffisantes pour permettre la comparaison des études entre elles, inhibant la construction d'un savoir partagé. Le matériau poreux, les sels contaminants et les compresses ne sont pas toujours caractérisés ou même décrits, la mise en œuvre du dessalement est souvent incomplètement présentée. Parfois même, les données publiées sont insuffisantes pour calculer l'efficacité du dessalement ou la masse de sel extrait [Arno86, Kuma92, Webe93].

Les études menées en laboratoire apportent souvent des éléments de compréhension intéressants mais le nombre de paramètres étudiés est parfois trop important vis-à-vis du nombre d'expériences effectuées pour obtenir des conclusions claires.

Enfin, il est particulièrement frustrant que les résultats complets de programmes de recherche ne soient pas publiés mais uniquement disponibles dans des rapports internes souvent difficiles à obtenir [Legr93, Schu92].

Il est cependant intéressant de dresser le bilan de deux aspects importants de toute méthode de dessalement, la profondeur de dessalement maximum atteinte et la quantité de sel extraite.

Un des désavantages de la méthode des compresses le plus souvent mentionné dans la littérature est sa faible profondeur de dessalement [Verg03]. Le dessalement peut en effet n'être efficace que sur quelques centimètres [Sied94, Sied95a&b, Vice01], cependant dans plusieurs exemples la profondeur atteinte est importante, 15-20cm [Schu92, Ettl03] voire même 40cm et 60cm pour des pierres longuement pré-mouillées [Bowl75].

De telles variations s'expliquent par le fait que la profondeur de dessalement ne pourra pas dépasser la profondeur d'humectation de la pierre. Elle dépend donc du volume d'eau apporté, du coefficient d'absorption capillaire de la pierre mais aussi de la durée d'imprégnation de la pierre avant le début du séchage.

Plutôt que l'efficacité d'un dessalement, qui varie quasiment de 0% à 100% dans les exemples de la littérature, il est plus intéressant de s'intéresser à la quantité de sel extrait par unité de surface du substrat pour comparer les études entre elles. Parmi les publications fournissant suffisamment de données pour ce calcul, les valeurs varient de quelques grammes à plus d'un kilo de sel extrait par mètre carré, la majorité étant compris entre quelques dizaines et quelques centaines de grammes de sel au mètre carré (Tableau 1.10). Notons cependant d'une part, que ces chiffres sont en grammes et non en moles, unité qu'il serait préférable d'utiliser pour comparer des sels différents entre eux, d'autre part, ils correspondent parfois à un ion et parfois à un sel.

<i>Référence</i>	<i>Substrat</i>	<i>Sel</i>	<i>Compresse</i>	<i>Sel extrait [g.m⁻²]</i>
[Bläu96]	Peintures murales (St Maria im Kapitol, Cologne)	Nombreux sels	Poudre de cellulose	1,3-5,4
[Rage96]	Calcaire (échantillon)	CaSO ₄ , NaCl (introduits)	?	0,5 (sulfates) 7,3 (chlorures)
[Schu92]	Calcaire (sculptures de jardin)	NaNO ₃	Cellulose	2,5-60
[Skib86]	Calcaire K (échantillon)	NaCl	Cellulose	59
[Skib86]	Calcaire P (échantillon)	NaCl	Cellulose	88
[Skib86]	Grès N (échantillon)	NaCl	Cellulose	100
[Skib86]	Grès Z (échantillon)	NaCl	Cellulose	166
[Ball70]	Craie d'Avesnes (sculpture)	Na ₂ SO ₄ , NaCl	Pulpe de papier-kaolin	250
[Lomb04]	Brique (échantillon)	NaCl (introduit)	1:1:4 cellulose:bentonite: (sable+ billes de verre)	80
[Lomb04]	Brique (échantillon)	NaCl (introduit)	1:1:4 cellulose: Na-zeolite:sable	250
[Grün96]	Grès (échantillon)	KNO ₃ (introduit)	Cellulose ou 2:1m cellulose:attapulgit	133 (nitrates, sec) 467 (nitrates, humide)
[Ettl03]	Grès (château Frankenberg)	Ca(NO ₃) ₂ , chlorures, sulfates	1,4:4 chaux éteinte: sable "Gruben"	700 (par application 300/200/200)
[Ettl03]	Grès (château Frankenberg)	Ca(NO ₃) ₂ , chlorures, sulfates	1:0,5:1,5:1,5 bentonite: cellulose:Poraver":sable	1800 (par application 900/300/600)
[Hamm91]	Peintures murales (église abbatiale de Lambach)	?	Fibres de cellulose	1000
[Fass94]	Maçonnerie de brique (basilique St Marc, Venise)	Chlorures	Poudre de cellulose	environ 1000

Tableau 1.10. Quantité cumulée de sel extrait par unité de surface de substrat par la méthode des compresses selon le système (substrat, sel, compresse) mis en jeu d'après les données de la littérature.

2.9. Pistes d'études futures

La revue de la littérature a également permis de repérer plusieurs idées très intéressantes qui mériteraient de faire l'objet de recherches plus approfondies dans le futur.

Pour les compresses, la tendance récente à la complexification des formulations et l'apparition de nouveaux matériaux, en particulier les microsphères à porosité ouverte [Ettl03, Lomb04, Kaps04] semblent prometteuses. La modification des proportions d'au moins trois ou quatre composants semble pouvoir permettre d'ajuster les propriétés de la compresse à celles du substrat [Kaps04]. Des recherches sont à poursuivre dans ce domaine.

De façon plus générale, les recherches sur la caractérisation des compresses indépendamment de tout substrat ou sel [Ettl03, Bour08a] doivent être poursuivies afin de pouvoir réellement effectuer des comparaisons et s'élever au-dessus des études de cas particuliers. Il est aussi nécessaire que des procédures de caractérisation standardisées soient développées et utilisées par tous.

Quelques idées brièvement évoquées méritent aussi d'être explorées. L'une d'entre elles est l'utilisation de compresses faites de plusieurs couches de formulation différentes dont les rôles principaux seraient distincts [Gall82]. La couche en contact avec le matériau pourrait ainsi garantir une bonne adhésion au substrat alors que la couche extérieure serait formulée pour maximiser son pouvoir de succion de la solution saline. Cette idée se rapproche d'une certaine manière de l'utilisation d'une couche de séparation non pas en feuille mais en fibres lâches qui permettent une meilleure adhésion au substrat [Sied94, Sied95a&b, Sied96]. Il serait intéressant de comparer ces compresses à des compresses classiques à une couche.

Une autre idée concerne l'application sur la compresse d'une feuille de plastique « à diffusion ouverte », c'est-à-dire semi-perméable, qui resterait en place pendant toute la durée du dessalement [Faug85, Ettl03]. Ce dispositif relativement simple et pratique permettrait de contrôler le séchage de la compresse même dans les cas où l'environnement extérieur ne peut pas l'être. Une étude de tels matériaux et des tests sont maintenant à mener.

La revue de la littérature a aussi offert un tour d'horizon des nombreux paramètres d'un dessalement par compresse, paramètres liés au substrat, aux sels, à la compresse et à la procédure de dessalement. Devant le nombre élevé de variables de ce problème, il semble nécessaire de développer des modèles numériques conjointement aux travaux expérimentaux.

Cette démarche commence à être menée et s'est jusqu'à présent appuyée sur le logiciel WUFI (*Wärme und Feuchte instationär* - Chaleur et humidité transitoires) développé par le Fraunhofer Institute for Building Physics. Ce logiciel permet de modéliser en une et deux dimensions les transferts couplés de chaleur et

d'eau dans des éléments de construction multicouches soumis à des conditions climatiques naturelles. Il est nécessaire de l'adapter [Ruck00] pour prendre en compte le transport des sels et le rendre applicable à des cas pratiques [Krie02 cité par Verg05]. Un module sel pourrait être développé pour permettre de réaliser des prédictions de dessalement [Ettl03].

En conclusion, deux grandes catégories de questions restent aujourd'hui en suspens. La première concerne les compresses, il reste à mieux comprendre la relation entre leur formulation et leurs propriétés, puis à savoir comment ces dernières influencent l'efficacité du dessalement.

Le second groupe de questions porte sur les différents aspects de la procédure de dessalement et leur influence sur le transport de l'eau et des ions du matériau poreux vers la compresse. Il inclut en particulier la question de savoir quelle est la procédure de mouillage optimale pour un substrat donné, mais aussi celle plus large portant sur la séquence optimale de mouillage - séchage de la compresse et du substrat qui assurera le dessalement le plus efficace.

Enfin, les questions de cinétique (durée de dissolution des sels, de transport de la solution saline, etc.) ont généralement été négligées dans les études sur le dessalement alors qu'elles sont au cœur des questions portant sur la durée d'application des compresses et sur le nombre optimal d'applications.

Chapitre 2

Matériaux utilisés, méthodes de caractérisation et procédures expérimentales

1. Matériaux utilisés

1.1. Matériau poreux modèle

Une des originalités de ce travail est l'utilisation d'un matériau poreux modèle ayant une porosité et une distribution de taille des pores contrôlées et reproductibles comme substitut aux pierres naturelles généralement utilisées pour ce type d'étude.

Les échantillons poreux modèles sont des massifs de billes de verre sodocalcique ($\text{SiO}_2 \approx 73\%$) frittées à haute température. La fabrication par frittage présente l'avantage de pouvoir faire varier relativement indépendamment la porosité totale des échantillons et le diamètre moyen des pores.

La porosité totale obtenue dépend du choix de la température et de la durée du frittage. En modifiant l'un ou l'autre de ces paramètres, il est possible de faire varier la longueur des ponts formés entre les billes (zone d'adhérence) et de contrôler ainsi la porosité totale du matériau fabriqué, théoriquement entre 0% et 33% (porosité maximale d'un empilement de billes monodisperses).

Le diamètre moyen des pores (d_p) est essentiellement déterminé par le diamètre des billes de verre (d_b) utilisées ($d_p \approx d_b/3$) sans que la distribution de taille des pores autour de cette valeur moyenne ou la porosité totale des échantillons en soit pour autant modifiée.

La fabrication d'un massif poreux modèle commence par la confection d'un moule cylindrique en plâtre réfractaire de 5cm de diamètre intérieur et de 10cm de hauteur. Celui-ci est ensuite rempli par pluviation (dépôt sous gravité à hauteur de chute constante) de billes de verre ($d_b = 104\text{--}128\mu\text{m}$) préalablement séchées. Une étape préalable de tamisage peut être nécessaire si la fraction granulométrique désirée n'est pas disponible auprès des fournisseurs de billes de verre (Sovitec SA, Florange, France et Swarco, Wattens, Autriche).

Dans un four, le moule rempli de billes de verre est porté à une température supérieure à 548°C, température à laquelle le verre sodocalcique devient pâteux. La température de frittage est atteinte suivant un cycle déterminé de montées lentes en température (1°C.mn⁻¹) et de paliers. Ceci permet un transfert de chaleur entre les bords et le cœur du massif suffisamment lent pour assurer une homogénéité de température dans le massif et éviter la formation de fissures. Sous l'effet de la température, les billes de verre ramollissent et adhèrent les unes aux autres. Après un retour à température ambiante, les billes de verres frittées forment un solide poreux. Les massifs poreux utilisés dans cette étude ont été frittés à 640°C pendant 120 minutes. La figure 2.1 illustre la microstructure d'un massif de billes de verre frittées observée au microscope électronique à balayage.

La mise au point de la fabrication de ces milieux poreux modèles au laboratoire a fait l'objet de stages d'IUT [Guil04] et d'école d'ingénieur [Mesi05] où de plus amples détails sur le procédé pourront être trouvés.

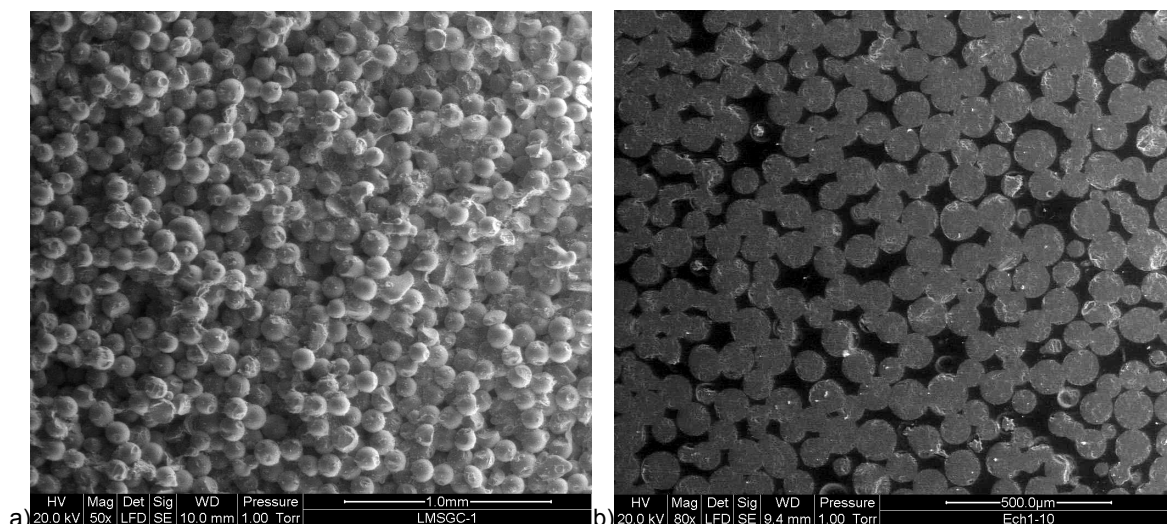


Figure 2.1. Microphotographies d'un fritté de billes de verre ($d=104-128\mu\text{m}$) obtenues par microscopie électronique à balayage (a) surface non polie, (b) surface polie [Mesi05].

1.2. Solution saline d'imprégnation des échantillons

Du chlorure de sodium (NaCl) et du sulfate de sodium anhydre (Na_2SO_4) ont été utilisés lors de l'étude de la cinétique de séchage et des phénomènes de cristallisation des sels dans les échantillons poreux modèles. Seul le chlorure de sodium a été utilisé pour saler artificiellement les échantillons pour les expériences de dessalement.

Le choix du chlorure de sodium comme sel pour la plupart des expériences a été fait pour plusieurs raisons. Tout d'abord, les ions chlorure et sodium sont souvent présents dans les pierres détériorées par les sels, en particulier dans les monuments situés en bord de mer. Par conséquent le chlorure de sodium est utilisé dans certains tests normés de vieillissement (voir par exemple la norme EN14147 – Méthodes d'essais pour les pierres naturelles – Détermination de la résistance au vieillissement accéléré au brouillard

salin). C'est aussi d'après la littérature un des sels qui est le plus fréquemment utilisé dans les expériences de laboratoire. Enfin, il ne possède qu'une seule forme cristallisée stable (cubique face centré) qui est non hydratée, ce qui simplifie la compréhension des phénomènes de cristallisation.

Le chlorure de sodium est cependant souvent considéré comme un sel ne causant pas des détériorations très importantes dans les matériaux poreux. A l'inverse, le sulfate de sodium est réputé particulièrement destructif et il est utilisé pour cette raison dans des tests de vieillissement accéléré qui cherchent à estimer la résistance des matériaux de construction (voir par exemple la norme EN12370 - Méthodes d'essai pour pierres naturelles - Détermination de la résistance par un essai de cristallisation des sels). Le sulfate de sodium est cependant un sel beaucoup plus complexe, dont la chimie n'est pas encore entièrement élucidée du fait de l'existence de plusieurs formes cristallines hydratées.

Le tableau 2.1 fournit des données succinctes sur les deux sels utilisés dans les expériences, on notera en particulier la très forte dépendance de la solubilité du sulfate de sodium par rapport à la température.

	<i>Chlorure de sodium</i>	<i>Sulfate de sodium anhydre</i>	<i>Sulfate de sodium décahydrate</i>
Nom commun	Halite	Thénardite	Mirabilite
Formule chimique	NaCl	Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄ •10H ₂ O
Masse molaire [g.mol ⁻¹]	58,443	142,043	322,196
Masse volumique - cristaux [g.cm ⁻³]	2,165	2,68	1,46
<i>Solubilité dans l'eau</i> [g de sel pour 100g d'eau]			
A 20°C	35,89	19,23	
A 25°C	35,96	28,11	
A 30°C	36,09	41,28*	
A 40°C	36,37		47,82*
<i>Propriétés de la solution saturée à 20°C</i>			
Concentration [pourcent massique]	26,41	16,13	
Masse volumique [g.cm ⁻³]	1,1978	1,1503	
Tension de surface [Pa]	8,35	7,66	
Viscosité [mPa.s]	1,986	1,812	
Pression de vapeur saturante [kPa]	1,7634	2,1750	
Humidité relative d'équilibre [%]	75,4	93,0	

Tableau 2.1. Propriétés physico-chimiques du chlorure de sodium et du sulfate de sodium. (*) valeurs adjacentes de solubilité marquant le changement de phase du sulfate de sodium de sa forme anhydre à sa forme hydratée entre 30°C et 40°C [Rodr99, Lide08].

Les solutions salines d'imprégnation de chlorure de sodium (Normapur, NaCl>99,5%, VWR Prolabo) et de sulfate de sodium anhydre (qualité analytique, Na₂SO₄>99,5%, Fisher Scientific) ont été préparées de telle manière que la quantité d'anions introduits par la solution dans l'échantillon saturé correspond à 1g d'anions pour 100g d'échantillon, soit une concentration d'un pourcent massique (1%_m) en anion. Cette concentration massique correspond à des concentrations molaires de [NaCl]≈1,0-1,4mol.L⁻¹ et [Na₂SO₄]≈0,4mol.L⁻¹ selon les échantillons.

La concentration de la solution d'imprégnation est calculée sur la base de la masse et du volume poreux total de chaque échantillon (préalablement déterminé par gammadensimétrie) comme il suit :

$$[\text{Sel}] = \frac{m_{\text{éch}}}{100} \times \frac{M_{\text{Sel}}}{M_{\text{Anion}^-}} \times \frac{1000}{V_p} \quad (2.1)$$

[Sel] : concentration en sel (NaCl ou Na₂SO₄) de la solution d'imprégnation [g.L⁻¹]

m_{éch} : masse de l'échantillon sec [g]

M_{Sel} : masse molaire du sel (NaCl ou Na₂SO₄) [g.mol⁻¹]

M_{Anion⁻} : masse molaire de l'anion (Cl⁻ ou SO₄²⁻) [g.mol⁻¹]

V_p : volume des pores de l'échantillon [cm³]

Le choix de ne pas utiliser des solutions d'imprégnation saturées, qui est la pratique courante pour des expériences de dessalement, s'appuie sur deux considérations. D'une part, une concentration de 1‰ en chlorures est généralement considérée par les conservateurs-restaurateurs comme étant la limite maximum au-delà de laquelle la détérioration des pierres par les sels devient suffisamment importante pour qu'un traitement de dessalement soit envisagé [Snet05]. D'autre part, par l'utilisation d'une concentration inférieure à la concentration saturée, on cherchait à éviter de devoir effectuer plusieurs applications pour obtenir un dessalement complet.

1.3. Compresse de dessalement

Comme de récentes revues de la littérature l'ont montré [Hamm96b, Verg01b, Verg03, Krau03, Verg05], de très nombreux matériaux sont utilisés dans la pratique pour la fabrication des compresse. Il est donc nécessaire de faire des choix dans le cadre d'une étude en laboratoire et ceci à trois niveaux : les matériaux eux-mêmes (quel type d'argile ?), le type de mélange (avec ou sans cellulose ?) et enfin les proportions de chaque matériau pour un mélange donné. La première partie de cette section décrit les matériaux qui ont été retenus pour cette étude, la seconde s'intéresse aux mélanges testés.

1.3.1. Constituants des compresse

Les classes de matériaux choisies sont celles qui sont couramment utilisées dans la pratique : argiles, composés cellulosiques, additionnés de granulats, souvent ajoutés pour éviter le retrait des mélanges [Doma92, Schu92, Hamm96b, Krau03, Verg05].

Deux types de formulations ont été étudiés, des formulations bi-composant argile-granat et des formulations tri-composant argile-cellulose-granat. Il a également été décidé, après des essais préliminaires avec un choix plus large, de n'étudier qu'une seule argile et qu'un seul type de cellulose alors que plusieurs types de granulats ont été testés.

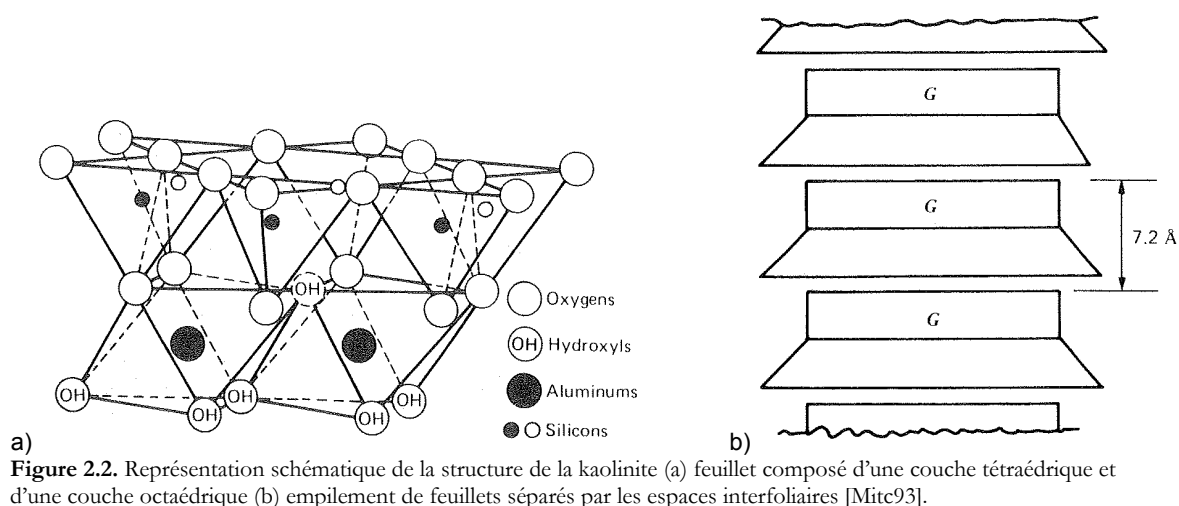
1.3.1.1. Argile

L'argile choisie pour l'ensemble des études est un kaolin Speswhite china clay provenant de mines du sud-ouest de l'Angleterre (Imerys Minerals Ltd -anciennement ECC International- Royaume-Uni). Le kaolin a été choisi d'une part, parce que contrairement à beaucoup d'argiles il n'est composé que d'un seul minéral, la kaolinite (à plus de 99%), ce qui en fait une argile modèle. D'autre part, du fait de sa structure, cette argile a de faibles capacités d'échanges d'ions. Les échanges d'ions peuvent jouer un rôle actif lors de l'extraction des sels ce qui peut être recherché pour des compresses de dessalement. Cependant, cela rend difficile de séparer le rôle de l'argile en tant que particule de très faibles dimensions et en tant que particule échangeuse d'ions. Les propriétés d'échange d'ions des argiles peuvent également être des sources d'erreurs qui ne sont pas facilement rectifiables lors du dosage des sels dans les compresses après dessalement. Pour éviter ces écueils, le choix d'une argile à faible capacité d'échange d'ions s'est imposé.

Les argiles sont des minéraux de la famille des phyllosilicates [vanO77, Mitc93]. La plupart d'entre elles sont formées d'une combinaison d'unités structurales simples : des couches des tétraèdres de silicium-oxygène (appelée couche tétraédrique, composition $n(\text{Si}_4\text{O}_{10})^{4-}$) et des couches d'atomes d'aluminium ou de magnésium (ou plus rarement d'autres cations) coordonnés octaédralement avec des oxygènes ou des hydroxyles (appelée couche octaédrique). Les différents groupes d'argiles se différencient par la manière dont ces deux unités de base sont empilées en couches et la façon dont deux ou trois de ces couches (constituant alors des feuillets) sont reliées entre elles.

La liaison entre une couche octaédrique et une couche tétraédrique se fait par le partage d'atomes d'oxygène entre les deux couches, c'est donc une liaison de type covalent forte. Les liaisons entre les feuillets peuvent elles être de différentes natures et être suffisamment faibles pour que les propriétés physiques et chimiques de l'argile soient influencées par la réponse de ces liaisons aux changements des conditions environnementales, notamment la présence d'eau et d'ions.

Les kaolinites sont appelées argiles à feuillet 1:1 car chacun de leur feuillet est composé d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Figure 2.2a). Une particule de kaolinite est constituée d'un



empilement de feuillets parallèles les uns aux autres séparés par des espaces interfoliaires (Figure 2.2b). Deux feuillets successifs sont liés à la fois par de fortes liaisons hydrogènes et par des liaisons de van der Waals. Ces liaisons sont suffisamment stables pour qu'il n'y ait pas d'augmentation de la distance interfeuillets en présence d'eau, ce qui explique que les kaolinites sont qualifiées d'argiles non-gonflantes. La kaolinite est aussi caractérisée par l'absence de cations interfoliaires, les cations qui équilibrent les charges des feuillets s'absorbant sur les surfaces extérieures et les bords des particules.

Le tableau 2.2 présente quelques données structurales caractéristiques de la kaolinite.

Formule d'une unité	$\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
<i>Structure</i>	
Couche octaédrique (cations)	Al_4
Couche tétraédrique (cations)	Si_4
Substitution isomorphique	Faible
Liaisons interfoliaire	O-OH, liaisons hydrogène fortes
Epaisseur d'un feuillet et de l'espace interfoliaire (nm)	0,72
<i>Particule</i>	
Forme	Hexagonal
Largeur d'une particule (μm)	0,1-4
Epaisseur d'une particule (μm)	0,05-2
Largeur d'un empilement de particules (μm)	3000
Epaisseur d'un empilement de particules (μm)	4000
Capacité d'échange de cations (meq.100gm^{-1})	3-15

Tableau 2.2. Données structurales caractéristiques de la kaolinite [Mité93].

Pour les raisons structurales qui viennent d'être exposées, la capacité d'échange de cations de la kaolinite est faible, aux alentours de 3 à 15 meq.100gm⁻¹ (un milli-équivalent est le nombre de moles de la substance qui réagit avec une mole d'électrons). Cette capacité dépend du pH, elle est faible à pH acide car les particules de kaolinite sont chargées positivement et plus élevée à pH basique car les particules sont chargées négativement, charge qui est alors contrebalancée par l'adsorption de cations en solution.

Le kaolin Speswhite china clay d'Imerys Minerals utilisé dans les expériences est un kaolin particulièrement fin, 80%±3 des particules sont en effet inférieures à 2 μm (Figure 2.3). Des données supplémentaires sur cette argile sont fournies dans le tableau 2.3.

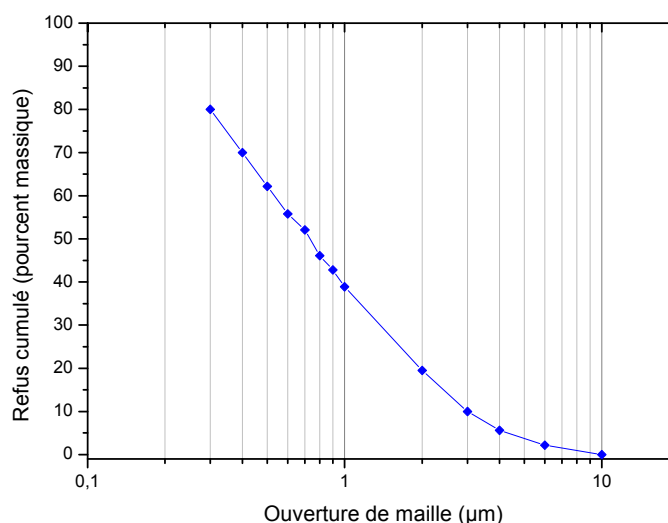


Figure 2.3. Courbe granulométrique du kaolin Speswhite china clay (données Imerys Minerals, UK).

<i>Composition chimique</i> (fluorescence des rayons X)	
SiO ₂ [% massique]	47
Al ₂ O ₃ [% massique]	38
Sels solubles à l'eau [% massique]	0,20
Humidité [% massique maximum]	1,5
<i>Granulométrie</i>	
>300µm [% massique maximum]	0,02
>10µm [% massique maximum]	0,5
<2µm [% massique maximum]	80 ± 3
<i>Masse volumique</i>	
Masse vol. apparente (poudre aérée) [g.cm ⁻³]	0,36
Masse vol. apparente (poudre tassée) [g.cm ⁻³]	0,62
Masse vol. réelle [g.cm ⁻³]	2,6
Surface spécifique (BET) [m ² .g ⁻¹]	14
pH	5,5

Tableau 2.3. Propriétés du kaolin Speswhite china clay (données Imerys Minerals, UK, DAT002K 2005).

Une bentonite (Impersolt, Société française des bentonites et dérivés, Le Tréport, France), argile composée de plusieurs minéraux, majoritairement de montmorillonite, a été testée lors d'essais préliminaires. La bentonite est une argile très plastique et gonflante du faite des liaisons interfoliaires oxygène-oxygène faibles. Les compresses contenant de la bentonite ont montré un très fort retrait au séchage (Figure 2.4) et cette argile n'a pas été utilisée pour le reste de cette étude.



Figure 2.4. Comresse contenant de la bentonite (formulation 1:5:6 Bentonite:Billes de Verre:Eau) montrant un fort retrait au séchage.

1.3.1.2. Cellulose

Les composés cellulotiques utilisés pour la fabrication des compresses sont des fibres de cellulose naturelle extra pure Arbocel (J. Rettenmaier & Söhne, Rosenberg, Allemagne). Les fibres Arbocel sont disponibles en différentes classes d'épaisseur et de longueur de fibres (comprise entre 10 et 2000µm).

	<i>Arbocel BC1000</i>	<i>Arbocel BWW40</i>
Teneur en cellulose [%approx.]	99,5	99,5
Longueur moyenne des fibres [µm]	700	200
Epaisseur moyenne des fibres [µm]	20	20
<i>Analyse granulométrique (DIN 53 734/ tamis à jet d'air)</i>		
>1000µm [% massique]	0,5 max.	
>300µm [% massique]	1-20	0,5 max.
>100µm [% massique]		20 max.
>32µm [% massique]	60-90	65 max.
Masse volumique apparente [g.cm ⁻³]	0,035-0,050	0,110-0,145
Masse volumique réelle [g.cm ⁻³]	1,60	1,60
Résidu à l'ignition (850 °C, 4 h) [% approx.]	0,3	0,3
Valeur de pH	6 ± 1	6 ± 1

Tableau 2.4. Propriétés physico-chimiques des fibres de cellulose Arbocel BC1000 et BWW40 (données J. Rettenmaier & Söhne).

Les trois classes les plus couramment utilisées en conservation-restauration sont celles de longueurs de fibres 200 μm (BWW40), 300 μm (BC200) et 700 μm (BC1000), toutes ayant une épaisseur de 20 μm et une densité réelle de 1,60g.cm⁻³. La cellulose Arbocel BC1000 à fibres longues (700 μm) a été principalement utilisée dans cette étude. Quelques essais ont été menés sur de la cellulose Arbocel BWW40 à fibres courtes (200 μm). Les principales propriétés de ces deux celluloses sont présentées dans tableau 2.4.

1.3.1.3. Granulat

Deux types de granulats ont été utilisés dans cette étude, des billes de verre et des sables, du sable de Nemours et du sable « normalisé » qui se différencient essentiellement par leur granulométrie.

Les billes de verre, granulat qui n'est pas utilisé dans des compresseurs de dessalement dans la pratique, ont été utilisées pour étudier l'influence de la distribution de la taille des particules de l'agrégat sur les propriétés des compresseurs. Ce produit manufacturé est disponible en de nombreuses fractions de granulométrie étroite (faible dispersion) ce qui facilite grandement la confection de mélanges ayant des caractéristiques granulométriques précises. Ceci est plus difficile à obtenir à partir de sables qui ont généralement des granulométries plus larges. Les billes de verre sont aussi le matériau à partir duquel sont fabriqués les matériaux poreux modèles.

Ces deux types de granulats se différencient aussi par la forme de leurs particules, sphérique pour les billes de verre et plus angulaire pour les sables naturels, et par leurs propriétés de mouillage. Les billes de verre bien qu'hydrophiles contiennent des impuretés ($\text{SiO}_2 \approx 73\%$) ce qui les rend partiellement mouillantes. Les angles de contact d'avancée et de reculée avec l'eau de billes de verre non traitées ont été déterminés par microphotographie et sont respectivement de $\theta_a = 32 \pm 5^\circ$ et $\theta_r = 27 \pm 5^\circ$ [Shah04].

Sable de Nemours

Le sable de Nemours (qualité NE03, Sifracco-groupe Sibelco, site de Saint-Pierre-les-Nemours, France) est un sable siliceux dont les particules ont des diamètres majoritairement compris entre 160 μm et 315 μm (Figure 2.5).

<i>Composition chimique</i>	
SiO_2 [% massique min.]	99,8
Fe_2O_3 [% massique max.]	0,12
Al_2O_3 [% massique max.]	0,80
TiO_2 [% massique max.]	0,25
CaO [% massique max.]	0,17
K_2O [% massique max.]	0,10
Masse volumique réelle [g.cm ⁻³]	2,65
Masse volumique apparente [g.cm ⁻³]	1,5
Dureté [Mohs]	7
Coefficient d'angulosité	1,1
Perte au feu à 1000°C [% maximum]	0,05
Résistance pyroscopique (SFC ISO R528) [°C]	1750

Tableau 2.5. Caractéristiques physico-chimiques du sable de Nemours NE03 (données Sifracco).

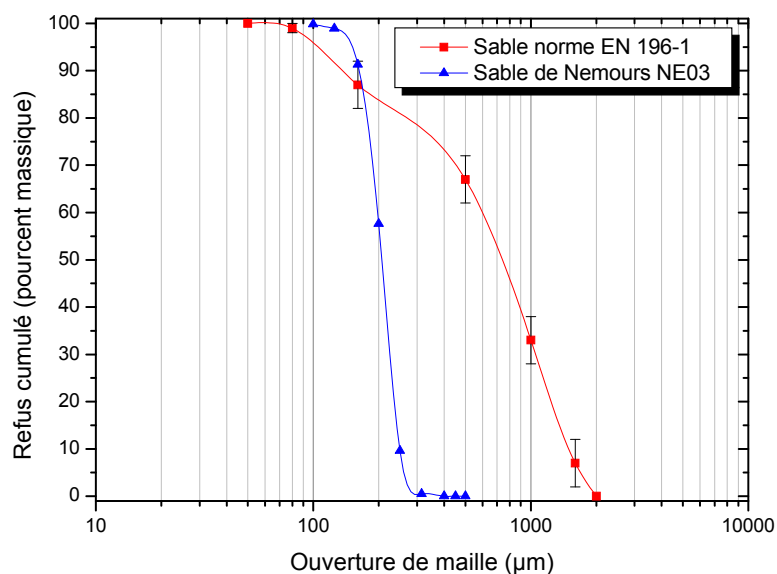


Figure 2.5. Courbes granulométriques du sable de Nemours Sifraco NE03 et du sable conforme à la norme EN196-1.

Pour les besoins de l'étude, ce sable est tamisé et seule la fraction 240-315 μm est utilisée. Le tableau 2.5 fournit des caractéristiques physico-chimiques additionnelles de ce sable.

Sable « normalisé »

L'autre sable utilisé est un sable dit « normalisé », sable qui est crée par le distributeur (Société nouvelle du littoral, Leucate, France) à partir de plusieurs sables différents pour satisfaire la composition granulométrique du sable de référence décrit par la norme européenne EN 196-1 (Méthodes d'essais des ciments – Partie 1 détermination des résistances mécaniques). D'après cette norme, le sable doit être un sable naturel siliceux, de préférence à grains arrondis et dont la teneur en silice doit être supérieure ou égale à 98%. Sa composition granulométrique doit être comprise entre les limites définies au tableau 2.6 dont la figure 2.5 fournit une représentation graphique. Ce sable normalisé a donc des particules de diamètre 80-2000 μm pour une densité réelle de 2,65g.cm⁻³.

<i>Dimensions des mailles carrées (μm)</i>	<i>Refus cumulé sur les tamis (%)</i>
2000	0
1600	7 \pm 5
1000	33 \pm 5
500	67 \pm 5
160	87 \pm 5
80	99 \pm 1

Tableau 2.6. Granulométrie du sable défini dans la norme EN 196-1.

Billes de verre

Les billes de verre utilisées proviennent de deux fabricants Sovitec (Florange, France) et Swarco (Wattens, Autriche). Les billes de verre sont lavées à l'acide nitrique dilué, rincées à l'eau déionisée puis séchées à

150°C avant toute utilisation pour éliminer toute trace possible de revêtement de surface. Quelques propriétés physico-chimiques des billes de verre sont données dans le tableau 2.7.

<i>Composition chimique [% massique]</i>	
SiO ₂	72,00-73,00
Na ₂ O	13,30-14,30
K ₂ O	0,20-0,60
CaO	7,20-9,20
MgO	3,50-4,00
Fe ₂ O ₃	0,08-0,11
Al ₂ O ₃	0,80-2,00
SO ₃	0,20-0,30
Masse volumique réelle [g.cm ⁻³]	2,46
Dureté [Mohs]	6

Tableau 2.7. Caractéristiques physico-chimiques des billes de verre (données Sovitec).

1.3.1.4. Eau

De l'eau déionisée a été utilisée pour toutes les expériences. Elle est obtenue par filtration de l'eau du robinet sur colonnes échangeuses d'ions à l'aide du Système Aquadem E300 (Veolia Water STI, France). Ce système permet d'obtenir une eau de résistivité $\rho=18\text{Mohms.cm}$.

1.3.2. Formulation et fabrication des compresses

Trois types de mélanges ont été testés dans le cadre de l'étude des compresses. Les composants individuels des compresses uniquement mélangés à de l'eau ont été étudiés séparément pour obtenir des données de références, puis des compresses kaolin-granulat-eau et kaolin-cellulose-granulat-eau ont été caractérisées.

Afin de mieux comprendre le rôle de chaque constituant dans des compresses de différents types, le choix a été fait de toujours utiliser des rapports volume d'eau/volume total (eau+solides) et volume de kaolin/volume de granulats constants. Dans les expériences de cinétique de séchage, un volume d'eau constant a aussi été utilisé. A l'exception du rapport kaolin/cellulose, les effets de la variation des proportions des composants n'ont pas été étudiés.

Les proportions choisies s'inspirent de celles publiées dans la littérature [Schu92, Kühl00, Eglo00 cité par Verg05, Lomb04, Kaps04]. Elles tiennent aussi compte d'essais préliminaires qui ont permis d'obtenir des compresses relativement réalistes en termes de maniabilité.

Pour toutes les compresses, les proportions utilisées sont les suivantes :

$$\frac{V_{\text{eau}}}{V_{\text{eau}} + V_{\text{solides}}} = 0,375 \quad \text{et} \quad \frac{V_{\text{kaolin}}}{V_{\text{granulats}}} = 0,25$$

Il faut noter que les proportions ci-dessus n'ont pas été utilisées pour l'étude des mélanges kaolin-eau et cellulose-eau car avec une telle proportion d'eau, le volume d'eau est insuffisant pour former un mélange pâteux. Les proportions utilisées pour les mélanges kaolin-eau et cellulose-eau sont alors, respectivement :

$$\frac{V_{eau}}{V_{eau} + V_{kaolin}} = 0,75 \quad \text{et} \quad \frac{V_{eau}}{V_{eau} + V_{cellulose}} = 0,923$$

Trois proportions de cellulose ont été étudiées : $\frac{V_{kaolin}}{V_{cellulose}} = 8$, $\frac{V_{kaolin}}{V_{cellulose}} = 4$ et $\frac{V_{kaolin}}{V_{cellulose}} = 2$.

Le tableau 2.8 résume les proportions de l'ensemble des compresses étudiées. Il fournit également les équivalences entre les rapports volumiques et les rapports massiques choisis.

	<i>Rapports volumiques</i>				<i>Rapports massiques</i>			
	<i>Argile</i>	<i>Cellulose</i>	<i>Granulat</i>	<i>Eau</i>	<i>Argile</i>	<i>Cellulose</i>	<i>Granulat</i>	<i>Eau</i>
<i>Composants seuls</i>								
Kaolin-Eau	1			3	2,59			3
Cellulose-Eau		0,25		3		0,13		3
Sable-Eau			5	3			13,25	3
Billes de verre-Eau			5	3			12,30	3
<i>Argile-Granulat</i>								
Kaolin-Sable-Eau	1		4	3	1		4,09	1,16
Kaolin-Billes de verre-Eau	1		4	3	1		3,80	1,16
Kaolin-Billes de verre-Eau	1		5	3	1		4,75	1,16
<i>Argile-Cellulose-Granulat</i>								
Kaolin-Cellulose-Sable-Eau	1	0,125	4	3,075	1	0,08	4,09	1,19
Kaolin-Cellulose-Sable-Eau	1	0,250	4	3,150	1	0,15	4,09	1,22
Kaolin-Cellulose-Sable-Eau	1	0,500	4	3,300	1	0,31	4,09	1,27

Tableau 2.8. Formulations des compresses étudiées lors des expériences en proportions volumiques et massiques.

Il est important de noter que dans certains articles de la littérature ([Ettl03] par exemple), les rapports volumiques des composants des compresses sont calculés en utilisant la masse volumique apparente des matériaux et non leur masse volumique réelle. Il convient donc d'être vigilant lorsque l'on compare les formulations publiées. L'utilisation des rapports massiques a le mérite d'éviter cet écueil cependant, pour des raisons pratiques, ce sont les rapports volumiques qui sont généralement utilisés sur chantier et publiés dans la littérature. Ces derniers seront donc utilisés dans l'ensemble de cette étude.

Par convention les abréviations suivantes seront utilisées : K : kaolin, C : cellulose, CL : cellulose fibres longues (700µm), BV : billes de verre, VN : billes de verre, distribution normalisée, V₉₀₋₁₅₀ : billes de verre, diamètre de particules 90-150µm, SN : sable, distribution normalisée, N : sable de Nemours, E : eau. L'expression kaolin-cellulose-granulat-eau désignera les compresses contenant ces composés sans en préciser les proportions, alors que 1:0,5:4:3,3v kaolin:cellulose:granulat:eau permettra de désigner les proportions volumiques précises de chaque composant.

Initialement, les compresses étaient mélangées à l'aide d'un malaxeur mécanique mais au vu des relativement faibles volumes préparés et de la configuration du malaxeur (la forme des pales notamment),

cette procédure ne s'est pas révélée satisfaisante en termes d'homogénéité. Les compresses ont donc été par la suite mélangées à la main à l'aide d'une spatule métallique.

Pour obtenir des compresses homogènes et éviter la constitution d'agrégats de kaolin ou de cellulose, les composants sont ajoutés en respectant la procédure suivante. L'eau est d'abord ajoutée au kaolin et l'ensemble laissé au repos pendant 5 minutes, puis mélangé avec une spatule. Si la compresse contient de la cellulose, celle-ci est alors ajoutée et énergétiquement mélangée pour assurer une bonne dispersion des fibres. Le granulat est ajouté en dernier et l'ensemble est mélangé à nouveau au moins 5 minutes jusqu'à obtention d'une pâte homogène.

2. Méthodes de caractérisation et procédures expérimentales

2.1. Porosité des échantillons

2.1.1. Définitions

La porosité est une des caractéristiques qui a le plus d'influence sur les propriétés physiques d'un matériau, notamment celles connectées au transport des fluides à l'intérieur du matériau qui sont mises en jeu au cours du processus de dessalement.

On définira le volume apparent (V_a) d'un échantillon comme étant la somme du volume occupé par le solide (volume réel (V_r)) et du volume occupé par les pores (V_p).

$$V_a = V_r + V_p \quad (2.2)$$

La porosité totale (ϕ_t) est définie comme le rapport du volume des pores (V_p) sur le volume apparent (V_a). Elle varie donc entre 0 et 1.

$$\phi_t = \frac{V_p}{V_a} \quad (2.3)$$

Il est parfois utile de distinguer la porosité fermée (ϕ_f), due à des pores isolés, non connectés à d'autres et donc ne participant pas au transport des fluides, de la porosité ouverte (ϕ_o), due à des pores connectés à l'ensemble du réseau poreux (Figure 2.6). Par définition, la porosité totale (ϕ_t) est la somme de la porosité ouverte et de la porosité fermée.

$$\phi_t = \phi_f + \phi_o \quad (2.4)$$

Il est également utile de définir ici deux grandeurs permettant d'exprimer le volume d'eau contenu dans un échantillon par rapport aux caractéristiques du matériau poreux. La teneur en eau (θ) est définie comme le rapport du volume d'eau contenu dans l'échantillon (V_e) sur son volume total apparent (V_a). La teneur en eau est également appelée fraction volumique saturée.

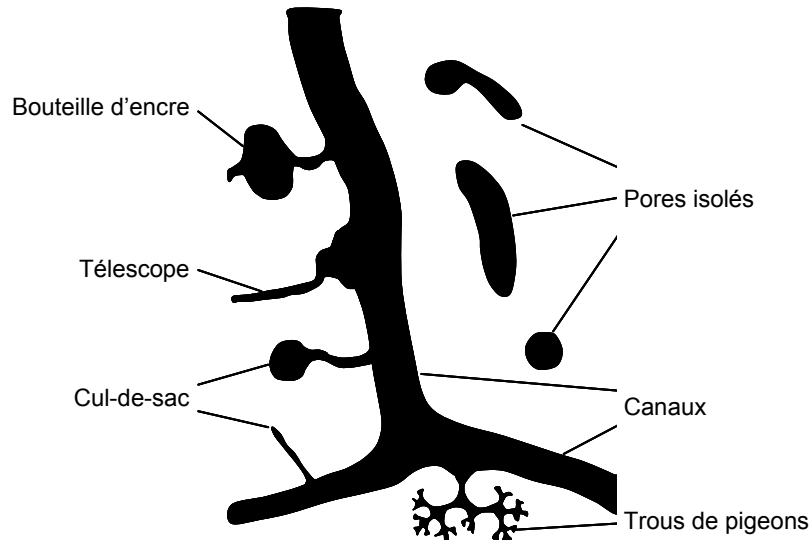


Figure 2.6. Représentation schématique de différents types de pores [Fitz94].

$$\theta = \frac{V_e}{V_a} \quad (2.5)$$

Le taux de saturation (S_r) est défini comme le rapport du volume d'eau contenu dans l'échantillon (V_e) sur le volume des pores (V_p). Par définition le taux de saturation d'un matériau est toujours supérieur à sa teneur en eau et ces deux valeurs sont toujours inférieures à 1.

$$S_r = \frac{V_e}{V_p} \quad (2.6)$$

De nombreuses méthodes ont été développées pour mesurer la porosité des matériaux. Un certain nombre de méthodes classiques mettent en jeu la pénétration d'un fluide dans le système poreux (porosimétrie par intrusion de mercure, porosité par imbibition à l'eau, etc.). Ces méthodes mesurent donc la porosité ouverte du matériau. D'autres méthodes permettent de mesurer la porosité totale d'un échantillon. La mesure peut être directe à l'aide de techniques d'analyse d'image ou de méthodes mettant en jeu des phénomènes d'atténuation de radiations (gammadensimétrie, etc.), ou indirecte par la mesure de la densité apparente et de la densité réelle du matériau.

Les différentes techniques qui ont été utilisées dans le cadre de cette étude sont présentées dans les sections suivantes. Pour chacune, le principe général de la mesure est résumé, puis l'instrumentation et la procédure expérimentale utilisées pour mesurer la porosité des échantillons modèles sont examinées.

2.1.2. Gammadensimétrie

Principe de la mesure : interactions photons-matière

La gammadensimétrie est une technique non destructive et rapide qui permet de mesurer directement la porosité totale d'un échantillon [Vill06]. La méthode est basée sur le fait que la diminution de l'intensité

d'un flux de photons après son passage à travers un matériau est liée aux caractéristiques du matériau lui-même et donc indirectement à sa porosité. En gammadensimétrie, le flux de photons provient d'un rayonnement gamma, onde électromagnétique de faible longueur d'onde ($10^{-5}\text{nm} < \lambda < 10^{-3}\text{nm}$) dont la profondeur de pénétration est donc importante ce qui permet l'étude de matériaux épais.

Lorsque qu'un photon traverse un matériau, trois phénomènes principaux peuvent se produire. Il peut traverser le matériau sans interagir, il peut lui transmettre totalement son énergie (effet photoélectrique) enfin, il peut interagir avec les électrons des atomes. Dans ce dernier cas, le photon transmet une partie de son énergie aux électrons et il est dévié de sa trajectoire (effet Compton).

La diminution de l'intensité du flux de photons passant à travers un matériau est directement liée à l'épaisseur et à la masse volumique du matériau et à son coefficient d'absorption (qui dépend de l'énergie du photon incident et de la nature du matériau rencontré) par la loi de Lambert :

$$N = N_0 e^{-\mu \rho l} \quad (2.7)$$

N : nombre de photons ayant traversé l'échantillon

N_0 : nombre de photons incidents

μ : coefficient d'absorption massique du matériau [$\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$]

ρ : masse volumique de l'échantillon [g.cm^{-3}]

l : épaisseur de l'échantillon [cm]

Connaissant μ et mesurant N , N_0 , et l , il est alors possible de calculer ρ , la masse volumique de l'échantillon.

$$\rho = \frac{1}{\mu l} \ln\left(\frac{N_0}{N}\right) \quad (2.8)$$

Pour une énergie donnée, le coefficient d'absorption massique est caractéristique de chaque élément chimique et ces valeurs sont disponibles dans les ouvrages de référence [Lide08]. On peut ensuite calculer le coefficient d'absorption massique d'un matériau à partir de sa composition chimique ([Vill04] pour un exemple de calcul).

La porosité totale de l'échantillon (ϕ_t) est alors obtenue en considérant les expressions suivantes de la masse volumique apparente de l'échantillon (ρ_a) et celle des billes de verre (ρ_{bv}),

$$\rho_a = \frac{m}{V_a} \quad (2.9)$$

$$\text{Soit} \quad V_a = \frac{m}{\rho_a} \quad (2.10)$$

$$\text{et} \quad \rho_{bv} = \frac{m}{V_{bv}} = \frac{m}{V_a - V_p} \quad (2.11)$$

soit

$$V_p = V_a - \frac{m}{\rho_{bv}} = \frac{m}{\rho_a} - \frac{m}{\rho_{bv}} \quad (2.12)$$

m : masse de l'échantillon [g]

V_a : volume total apparent de l'échantillon [cm³]

V_{bv} : volume de l'échantillon occupé par les billes de verre [cm³]

V_p : volume des pores [cm³]

ρ_a : masse volumique apparente de l'échantillon [g.cm⁻³]

ρ_{bv} : masse volumique des billes de verre [g.cm⁻³] ($\rho_{bv}=2,46$ g.cm⁻³)

Or, la porosité totale de l'échantillon (ϕ_t) est le rapport du volume des pores (V_p) sur le volume apparent (V_a), soit

$$\phi_t = \frac{V_p}{V_a} = \left(\frac{m}{\rho_a} - \frac{m}{\rho_{bv}} \right) \times \frac{\rho_a}{m} = \left(\frac{\rho_{bv} - \rho_a}{\rho_{bv}} \right) \quad (2.13)$$

D'où

$$\phi_t = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_{bv}} \quad (2.14)$$

Instrumentation

Toutes les mesures de gammadensimétrie présentées dans cette étude ont été faites sur l'appareil de la division Béton et composites cimentaires (BCC) du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées de Paris.

Le gammadensimètre utilisé dans cette étude est un prototype de laboratoire composé de trois parties, une source radioactive, un plateau supportant l'échantillon et un détecteur (Figure 2.7).

La source radioactive de Césium 137 (isotope radioactif instable du césium, demi-vie radioactive ~30 ans) est logée dans un container en plomb. Le rayonnement gamma est émis par la source lors de la désexcitation du noyau de Cs¹³⁷ en Ba¹³⁷. L'énergie du photon émis est toujours la même (0,662 MeV). Le faisceau utilisé a un diamètre de 5mm, dimension qui détermine alors la densité de points que l'on peut obtenir lors de la mesure de la porosité en fonction de la hauteur (tranche de l'échantillon de 5mm de hauteur).

Un comptage à vide (sans l'échantillon) est effectué avant et après la mesure de l'échantillon et le nombre de photons incidents dans l'air (N_0) est calculé comme la moyenne de ces deux mesures.

L'échantillon poreux est placé entre l'émetteur du rayonnement gamma et le détecteur, au centre d'un plateau qui peut se déplacer verticalement de manière automatique permettant ainsi de balayer toute la hauteur de l'échantillon. Pendant la durée de la mesure à une hauteur donnée, le plateau est animé d'un mouvement de rotation autour de son axe (3 tours sont effectués). Chaque mesure du nombre de photons

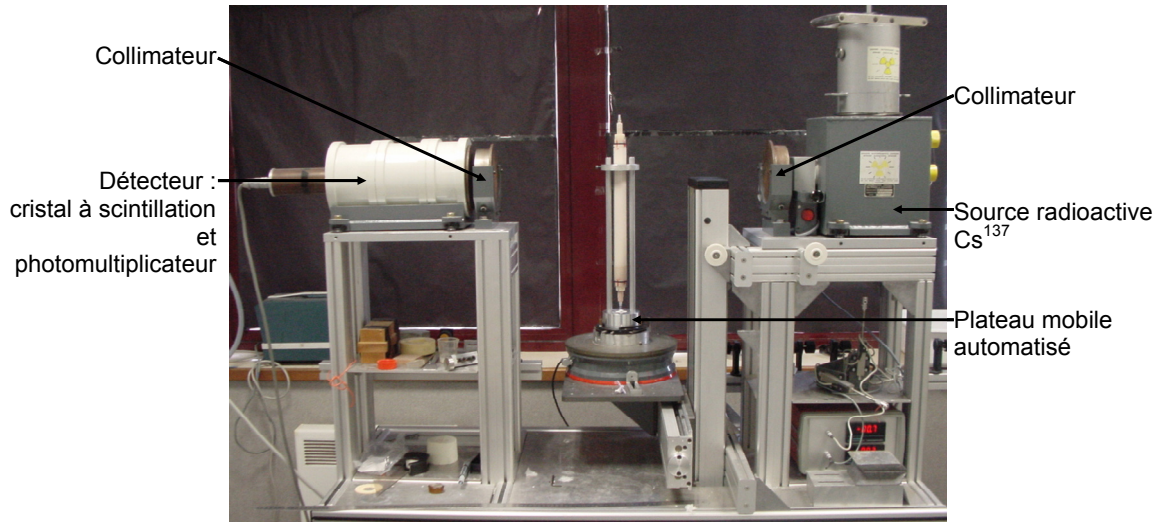


Figure 2.7. Éléments principaux d'un gammadensimètre.

ayant traversé l'échantillon (N) correspond donc à une moyenne sur un diamètre d'une tranche de 5mm de hauteur.

Un détecteur composé d'un cristal à scintillation et d'un photomultiplicateur et la chaîne électronique d'acquisition de données complètent le dispositif.

Pour l'énergie de radiation du césium 137, le coefficient d'absorption massique du verre constituant les échantillons poreux modèles est égal à $\mu_{\text{verre}} = 0,07676 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (mesuré au laboratoire [LeGo05]).

L'épaisseur de l'échantillon (l) correspond ici au diamètre du cylindre. Pour chaque échantillon, deux diamètres perpendiculaires sont mesurés au pied à coulisse électronique (Mitutoyo, Japon) tous les 5mm de hauteur et le diamètre moyen pour chaque hauteur est calculé. Cela permet de tenir compte des variations verticales du diamètre des échantillons qui ont tendance à être légèrement coniques.

Les mesures de porosité en fonction de la hauteur permettent de calculer la porosité moyenne de chaque échantillon. Le volume poreux total de l'échantillon (V_p) est la somme du volume poreux de chaque tranche i de hauteur h_i , de rayon r_i et de porosité ϕ_i (obtenue par gammadensimétrie) :

$$V_p = \sum_{i=1}^n h_i \times \pi \times r_i^2 \times \phi_i \quad (2.15)$$

Le volume apparent de l'échantillon (V_a) est la somme du volume apparent de chaque tranche i :

$$V_a = \sum_{i=1}^n h_i \times \pi \times r_i^2 \quad (2.16)$$

La porosité moyenne (ϕ_{moy}) est le rapport du volume poreux total (V_p) sur le volume apparent (V_a), soit

$$\phi_{\text{moy}} = \frac{V_p}{V_a} = \frac{\sum_{i=1}^n h_i \times \pi \times r_i^2 \times \phi_i}{\sum_{i=1}^n h_i \times \pi \times r_i^2} \quad (2.17)$$

2.1.3. Porosimétrie à intrusion de mercure

Principe de la mesure et procédure expérimentale

La porosimétrie à mercure est une méthode qui permet d'estimer le volume des pores ouverts d'un échantillon de petites dimensions [Webb01]. Elle est basée sur le fait que le mercure est spontanément non-mouillant par rapport à la plupart des surfaces. Pour faire pénétrer le mercure dans un matériau poreux, il faut donc lui appliquer une pression d'autant plus forte que le diamètre d'entrée des pores est petit. La taille des pores (qui sont supposés cylindriques) est reliée à la pression nécessaire pour faire pénétrer le mercure par la relation de Washburn :

$$r_p = - \frac{2\sigma_{Hg} \cos \theta_{Hg}}{P_{Hg}} \quad (2.18)$$

r_p : rayon du pore [m]

σ_{Hg} : tension de surface du mercure [$N.m^{-1}$] ($\sigma_{Hg}=0,474N.m^{-1}$)

θ_{Hg} : angle de contact du mercure [$^\circ$] ($\theta_{Hg}\approx 140^\circ$)

P_{Hg} : pression du mercure [MPa]

De façon pratique, l'échantillon est immergé sous vide dans un bain de mercure. Une pression de mercure est appliquée par incréments. Au fur et à mesure que la pression augmente, le diamètre moyen des pores (calculé par l'équation de Washburn) qui peuvent être envahi par le mercure diminue et le volume cumulé de mercure ayant pénétré augmente. On obtient alors une courbe représentant le volume cumulé de mercure introduit en fonction du diamètre d'entrée des pores accessibles.

Un porosimètre à mercure permet de mesurer non seulement le volume total des pores connectés, c'est-à-dire la porosité ouverte de l'échantillon, mais aussi de mesurer la distribution de taille des pores. Selon les appareils utilisés, cette technique permet de quantifier le volume des pores de quelques nanomètres à une centaine de micromètres de rayon.

Une des limitations principales de la porosimétrie à mercure est la sous-estimation des pores les plus larges et la surestimation des pores les plus petits. Ceci est expliqué en partie par l'existence de pores « en bouteille d'encre » (Figure 2.6) qui auront pour diamètre apparent celui du pore d'accès plus petit. En effet, cette technique mesure le diamètre de l'entrée du pore et non le diamètre du pore lui-même. Si un pore de petit diamètre r est connecté à un pore de diamètre plus large R , le mercure ne peut entrer dans le grand pore que lorsque la pression appliquée est suffisante pour qu'il pénètre d'abord dans le petit pore. Les deux pores sont alors remplis simultanément et le volume de mercure mesuré sera artificiellement attribué au seul pore de diamètre r , d'où la surévaluation des petits pores et la sous-évaluation des pores plus larges.

Instrumentation

Dans le cadre de cette étude, la porosité de quelques échantillons poreux modèles a été mesurée par porosimétrie par intrusion de mercure, notamment pour évaluer l'homogénéité de la porosité à l'intérieur d'un même massif après fabrication. Les données présentées ont été effectuées au laboratoire sur un porosimètre à mercure AutoPore 9215 (Micromeritics, Norcross, Etats-Unis) dans le cadre d'un stage ingénieur [Mesi05]. La non-disponibilité de l'appareil n'a pas permis d'effectuer des études additionnelles.

2.1.4. Porosité par imbibition à l'eau

2.1.4.1. Porosité accessible à l'eau (ϕ_0)

La mesure de la porosité accessible à l'eau est l'une des méthodes les plus simples et les plus répandues de mesure de la porosité ouverte (ϕ_0) d'un matériau. Elle a été utilisée en suivant la norme NF EN 12697 (Méthodes d'essai des pierres naturelles - Détermination des masses volumiques réelle et apparente et des porosités ouverte et totale). Le principe de la méthode est gravimétrique. La masse d'un échantillon sec puis du même échantillon saturé d'eau sous vide est mesurée. Connaissant la densité de l'eau à la température de la mesure, la porosité ouverte de l'échantillon est calculée.

L'échantillon est séché à 60°C jusqu'à ce que la différence entre deux pesées successives soit inférieure à 0,1% (masse M_1). Il est ensuite placé dans un dessiccateur sous vide (20mm Hg) pendant 24h pour éliminer l'air contenu dans les pores. De l'eau déionisée préalablement dégazée est alors introduite lentement dans le récipient pour saturer progressivement l'échantillon et le vide maintenu pendant les 24h suivantes. Le vide est ensuite cassé et l'échantillon maintenu immergé pendant 24h additionnelles.

L'échantillon saturé d'eau est alors pesé dans l'eau (pesage hydrostatique M_2) et dans l'air (M_3).

Les deux pesées dans l'air permettent d'obtenir le volume des pores (V_{pa}) accessibles à l'eau (masse volumique ρ_{eau}),

$$M_3 - M_1 = \rho_{eau} V_{pa} \quad (2.19)$$

Soit

$$V_{pa} = \left(\frac{M_3 - M_1}{\rho_{eau}} \right) \quad (2.20)$$

D'après le principe d'Archimède, tout corps plongé dans un fluide au repos subit une force verticale dirigée de bas en haut opposée au poids du volume de fluide déplacé. Par conséquent, la masse de l'échantillon pesé dans l'eau (M_2) est égale à sa masse dans l'air (M_3) moins la masse du volume d'eau déplacé par l'immersion de l'échantillon.

Or

$$M_{EauDéplacée} = \rho_{eau} V_a \quad (2.21)$$

V_a : volume total apparent de l'échantillon [cm^3]

D'où

$$M_3 - M_2 = \rho_{eau} V_a \quad (2.22)$$

Soit

$$V_a = \left(\frac{M_3 - M_2}{\rho_{eau}} \right) \quad (2.23)$$

La porosité ouverte (ϕ_0) est le rapport du volume des pores accessible à l'eau (V_{pa}) sur le volume total de l'échantillon (V_t).

$$\phi_0 = \frac{V_{pa}}{V_t} \quad (2.24)$$

Soit

$$\phi_0 = \frac{M_3 - M_1}{M_3 - M_2} \quad (2.25)$$

Les mesures précédentes permettent également de calculer la masse volumique apparente et la masse volumique réelle d'un échantillon.

La mass volumique apparente (ρ_a) est le rapport de la masse de l'échantillon (m) sur son volume apparent

(V_a),

$$\rho_a = \frac{m}{V_a} \quad (2.26)$$

Soit

$$\rho_a = \frac{M_1}{M_3 - M_2} \times \rho_{eau} \quad (2.27)$$

La masse volumique réelle (ρ_r) correspond à la masse volumique du matériau imperméable, c'est-à-dire supposé sans pores. C'est donc le rapport de la masse de l'échantillon (m) sur son volume réel (V_r).

$$\rho_r = \frac{m}{V_r} \quad (2.28)$$

Soit

$$\rho_r = \frac{M_1}{M_1 - M_2} \times \rho_{eau} \quad (2.29)$$

2.1.4.2. Porosité libre à 48 heures (ϕ_{48})

Le milieu de la conservation utilise aussi souvent une mesure voisine de la porosité accessible à l'eau pour caractériser les matériaux, la porosité libre à 48 heures. Celle-ci a donc été mesurée pour les échantillons poreux modèles afin de permettre la comparaison avec les données publiées dans la littérature. La porosité libre à 48 heures est la porosité ouverte accessible à l'eau par capillarité sous pression atmosphérique, conditions comparables aux conditions naturelles d'absorption. Elle a été mesurée suivant le standard RILEM II.1 [RILE80].

Un échantillon de volume total apparent V_t est séché à 60°C et pesé (masse M_1). L'échantillon est alors lentement imbibé d'eau déionisée par sa base pendant deux heures à pression atmosphérique. Une fois saturé, l'échantillon est laissé immerger sous l'eau pendant 48 heures à pression atmosphérique. L'échantillon saturé d'eau est alors pesé (M_{48}).

La porosité libre à 48 heures (ϕ_{48}) est alors calculée par l'expression suivante :

$$\phi_{48} = \frac{V_{p48}}{V_t} \quad (2.30)$$

V_{p48} : volume des pores accessible sous pression atmosphérique [cm³]

V_t : volume total apparent [cm³]

Soit

$$\phi_{48} = \frac{M_{48} - M_1}{\rho_{eau} V_t} \quad (2.31)$$

Les mesures de la porosité accessible à l'eau (ϕ_0) et de la porosité libre à 48 heures (ϕ_{48}) permettent de calculer le coefficient de Hirschwald (S), également couramment utilisé en conservation. Il exprime le rapport entre la quantité d'eau absorbée par simple absorption à pression atmosphérique et la quantité d'eau absorbée sous vide par l'échantillon. Hirschwald a déterminé sur la base de ses expériences que si un matériau a un coefficient $S < 0,8$, il est sensible à la détérioration par le gel [Hirs08 cité par Bour06].

$$S = \frac{\phi_{48}}{\phi_0} \quad (2.32)$$

2.2. Coefficients de montée capillaire (B) et d'absorption capillaire (W)

2.2.1. Principe théorique

Les propriétés d'absorption d'eau d'un matériau poreux peuvent être décrites par les coefficients de montée capillaire B [m.s^{-0,5}] et d'absorption capillaire W [kg.m⁻².s^{-0,5}]. Ces coefficients sont obtenus en considérant la cinétique de progression d'un liquide dans un tube capillaire (rayon r) qui est décrite par la loi de Washburn [Wash21]. Cette loi décrit la vitesse de montée dans un tube cylindrique de petite section constante d'un liquide visqueux incompressible pour un écoulement laminaire donnée par la loi de Poiseuille :

$$v = \frac{r^2}{8\eta} \frac{\Delta P}{l} \quad (2.33)$$

v : vitesse moyenne du fluide à l'intérieur du tube [m.s⁻¹]

r : rayon interne du tube [m]

η : viscosité dynamique du fluide [Pa.s]

ΔP : différence de pression entre les deux extrémités du tube [Pa]

l : longueur totale du tube [m]

La différence de pression (ΔP) peut s'exprimer par :

$$\Delta P = P_{\text{capillaire}} - P_{\text{hydrostatique}} = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} - \rho g h \quad (2.34)$$

γ : tension de surface liquide-air [N.m⁻¹]

θ : angle de contact entre le liquide et la paroi du capillaire [°]

ρ : densité du liquide [kg.m⁻³]

g : accélération de la pesanteur [m.s⁻²]

h : hauteur de montée capillaire [m]

Initialement, l'effet de la pesanteur peut être négligé et la différence de pression peut être prise égale à la pression capillaire, soit :

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (2.35)$$

Or d'après (2.33)

$$v = \frac{dl}{dt} = \frac{r^2}{8\eta} \frac{\Delta P}{l} \quad (2.36)$$

D'où

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r\gamma \cos \theta}{4\eta l} \quad (2.37)$$

Soit par intégration

$$l^2 = \frac{r\gamma \cos \theta}{2\eta} t \quad (2.38)$$

D'où

$$l = \sqrt{\frac{r\gamma \cos \theta}{2\eta}} \times t^{0,5} \quad (2.39)$$

Le coefficient de montée capillaire B [m.s^{-0,5}] est alors défini comme $B = \sqrt{\frac{r\gamma \cos \theta}{2\eta}}$ (2.40)

Soit

$$l = B \times t^{0,5} \quad (2.41)$$

l : longueur totale du capillaire [m]

t : temps de montée capillaire [s]

On peut également exprimer la montée capillaire en fonction de la masse de liquide m [kg] s'étant élevée d'une longueur l [m] dans le tube de rayon r [m] en considérant la masse volumique ρ [kg.m⁻³] du liquide. On a ainsi

$$\rho = \frac{m}{\pi r^2 l} \Leftrightarrow l = \frac{m}{\rho \pi r^2} \quad (2.42)$$

Un milieu poreux est considéré comme un assemblage de n tubes capillaires de rayon r_c donc :

$$l = \frac{m}{\rho \pi r_c^2 \times n} \quad (2.43)$$

Or d'après (2.38)

$$l^2 = \frac{r_c \gamma \cos \theta}{2\eta} t \quad (2.44)$$

D'où
$$m^2 = (\rho^2 \pi^2 r_c^4 n^2) \times \frac{r_c \gamma \cos \theta}{2\eta} \times t \quad (2.45)$$

On peut isoler les paramètres liés au milieu poreux dans un coefficient C,

$$C = \frac{\pi^2 r_c^5 n^2}{2} \quad (2.46)$$

(2.45) devient alors
$$m^2 = \frac{\rho^2 C \gamma \cos \theta}{\eta} \times t \quad (2.47)$$

Soit
$$m = \sqrt{\frac{\rho^2 C \gamma \cos \theta}{\eta}} \times t^{0,5} \quad (2.48)$$

Afin de comparer des échantillons de dimensions différentes, il est commun de rapporter la masse de liquide absorbé m à l'aire de la section de l'échantillon A.

$$\frac{m}{A} = \frac{1}{A} \sqrt{\frac{\rho^2 C \gamma \cos \theta}{\eta}} \times t^{0,5} \quad (2.49)$$

On appelle alors coefficient d'absorption capillaire W [kg.m⁻².s^{-0,5}] l'expression suivante :

$$W = \frac{1}{A} \sqrt{\frac{\rho^2 C \gamma \cos \theta}{\eta}} \quad (2.50)$$

En considérant le milieu poreux comme un assemblage de n tubes capillaires de rayon r_c organisés suivant un arrangement hexagonal (arrangement le plus dense), on peut obtenir la relation entre le rayon des tubes et l'aire de la section de l'échantillon. En effet, la densité de cet arrangement est indépendante du rayon des tubes et est égale à

$$d_{hexa} = \frac{1}{6} \pi \sqrt{3} \quad (2.51)$$

D'où
$$A = \frac{n \pi r_c^2}{\frac{1}{6} \pi \sqrt{3}} \quad (2.52)$$

On obtient alors, à partir de (2.50), l'expression du coefficient d'absorption capillaire W [kg.m⁻².s^{-0,5}].

$$W = \rho \pi \frac{\sqrt{3}}{6} \sqrt{\frac{r_c \gamma \cos \theta}{2\eta}} \quad (2.53)$$

On peut alors calculer la valeur théorique du coefficient W pour le milieu poreux modèle utilisé dans les expériences (28μm < r_c < 36μm) en utilisant les caractéristiques de l'eau à 20°C :

$$\rho_{\text{eau}}^{20^\circ\text{C}} = 998,2 \text{ kg.m}^{-3} \quad \gamma_{\text{eau}}^{20^\circ\text{C}} = 0,07275 \text{ N.m}^{-1} \quad \theta_{\text{eau-billes}} = 30^\circ \quad \eta_{\text{eau}}^{20^\circ\text{C}} = 1,002 \text{ mPa.s}$$

On obtient alors comme valeur théorique du coefficient d'absorption capillaire W du matériau poreux modèle.

$$26,9 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-0,5} < W < 30,4 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-0,5}$$

2.2.2. Procédure expérimentale

Normalement le coefficient W est déterminé par l'intermédiaire de la pesée régulière à des temps déterminés de l'échantillon mis en contact avec de l'eau par sa surface inférieure au fur et à mesure que celui-ci absorbe de l'eau par capillarité. La procédure est celle décrite par la norme NF EN ISO 15148 Performance hygrothermique des matériaux et produits pour le bâtiment - Détermination du coefficient d'absorption d'eau par immersion partielle.

Cependant des essais préliminaires ont montré que la montée capillaire de l'eau dans les échantillons poreux modèles était extrêmement rapide. Un échantillon d'environ 10cm de haut est en effet saturé en moins d'une minute et demi (Figure 2.8). Il est donc impossible de suivre la procédure normale pour déterminer le coefficient W . Celui-ci a donc été déterminé de manière indirecte.

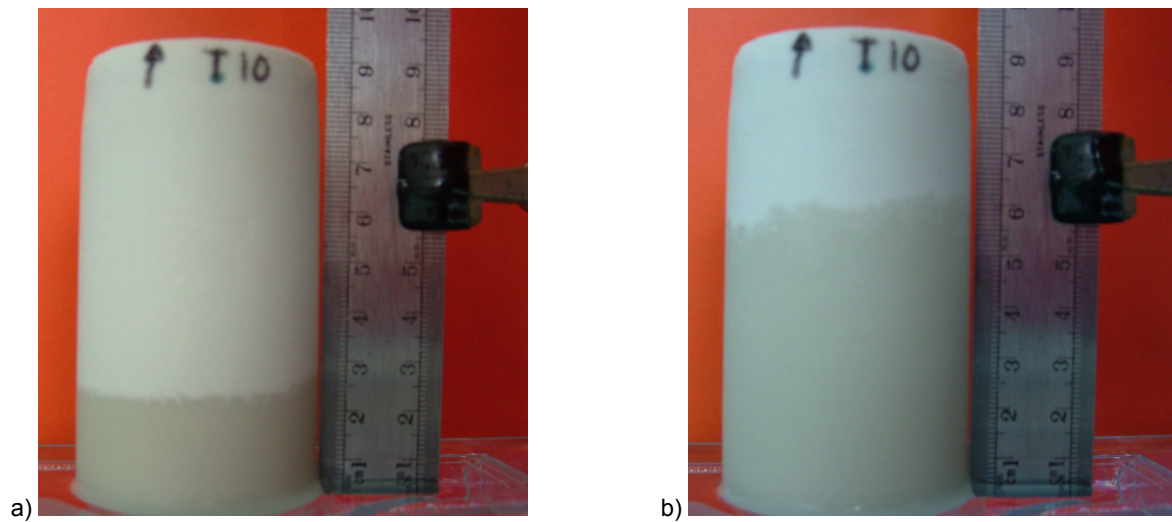


Figure 2.8. Montée capillaire de l'eau dans l'échantillon poreux modèle T10 (a) 4 secondes et (b) 32 secondes après la mise en contact de sa surface inférieure avec de l'eau déionisée.

Le coefficient de montée capillaire B [$\text{m.s}^{-0.5}$] a d'abord été mesuré. Après séchage de l'échantillon à l'étuve celui-ci est mis en contact par sa face inférieure avec de l'eau déionisée. La montée capillaire est filmée puis le film exploité pour déterminer la hauteur d'imbibition de l'eau en fonction du temps, ce qui permet de déterminer le coefficient B .

Le coefficient d'absorption capillaire W [$\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-0.5}$] est obtenu indirectement par calcul. On fait l'hypothèse que le volume poreux (V_{pe}) de la partie de l'échantillon imbibée d'eau est entièrement saturé. La masse d'eau contenue dans l'échantillon à l'instant t ($M_e(t)$) est alors égale à

$$M_e(t) = \frac{\rho_e}{V_{pe}(t)} \quad (2.54)$$

$M_e(t)$: masse d'eau contenue dans l'échantillon à l'instant t [kg]

ρ_e : masse volumique de l'eau [kg.m^{-3}]

$V_{pe}(t)$: volume poreux saturé d'eau à l'instant t [m^3]

Le volume poreux saturé d'eau à l'instant t est calculé à partir de la hauteur de la montée capillaire à l'instant t (h_i) et de la porosité de chaque tranche i de hauteur h_i , de rayon r_i et de porosité ϕ_i obtenue par gammadensimétrie.

$$V_{pe}(t) = \sum_{i=1}^t h_i \times \pi \times r_i^2 \times \phi_i \quad (2.55)$$

2.3. Imagerie par résonance magnétique nucléaire

2.3.1. Principe de mesure

La technique de résonance magnétique nucléaire est basée sur le fait que le noyau de certains atomes, en particulier l'atome d'hydrogène, possède un moment magnétique. Cette technique étudie les modifications de l'aimantation de noyaux magnétiques placés dans un champ magnétique fixe élevé (B_0) après leur perturbation par un champ magnétique tournant (B_1), ces deux champs étant orthogonaux.

Une description théorique de ce phénomène peut être trouvée dans l'annexe B.1.

2.3.2. Instrumentation

Toutes les études d'imagerie par résonance magnétique nucléaire ont été faites au sein de l'équipe IRM de UR Navier sans laquelle la partie IRM de ce travail de recherche n'aurait pu voir le jour.

L'appareil d'imagerie par résonance magnétique utilisé est un prototype spectromètre-imageur RMN Brüker avec un système Avance 24/80 DBX. Il est constitué d'une bobine supraconductrice orientée verticalement qui produit le champ magnétique fixe B_0 et baigne dans un réservoir d'hélium liquide (point d'ébullition $-268,9^\circ\text{C}$). Ce réservoir est isolé par du vide pour faciliter son maintien à très basse température et entouré d'un second réservoir d'azote liquide (point d'ébullition $-195,8^\circ\text{C}$). La gazéification progressive des deux liquides se produit néanmoins et des réapprovisionnements réguliers en fluides sont nécessaires.

Champ magnétique	ajustable entre 0,5 et 2,4 teslas réglé actuellement à 0,5T (20MHz en proton)
Tunnel	vertical, diamètre 40cm
Radio fréquence	deux sondes proton : 20MHz et 100MHz (diamètre 20cm, hauteur 30cm) temps de pulse $\pi/2$ à 20MHz à pleine puissance : 100 μs
Détection	fréquence d'échantillonnage maximum : 1MHz
Gradients	valeur maximum : 5G.cm ⁻¹ dans les trois directions zone de linéarité : sphère de diamètre 10cm temps de montée : 200 μs / stabilisation : 300 μs

Tableau 2.9. Caractéristiques techniques du spectromètre-imageur RMN Brüker utilisé.

Le tube de gradient de champs magnétique, l'antenne d'excitation et l'antenne de réception du signal sont placés au centre de la bobine supraconductrice. Finalement, au centre du dispositif, un tunnel de 40cm de diamètre permet d'insérer les échantillons dans l'imageur par le bas.

Les principales caractéristiques de l'imageur utilisé sont rappelées dans le tableau 2.9.

L'appareil IRM a été utilisé pour obtenir des profils et des images de la distribution d'eau dans des échantillons poreux et dans des compresses.

Les paramètres de la séquence IRM utilisée pour réaliser les profils 1D sont résumés dans le tableau 2.10.

Nombre de points du profil (TD)	512
Temps de répétition (TR) [ms]	4000
Temps d'écho de la séquence (TE) [μ s]	8116,2
Nombre de répétition (NS)	64
Field of view [cm]	12,0
Épaisseur de coupe (Delta x) [cm]	6,0
Largeur du barreau (Delta y) [cm]	6,0
Excentrage du barreau selon x [mm]	0,0
Excentrage du barreau selon y [mm]	0,0
Nombre de profils	1
Durée d'un profil	256,466s (4min16s)
Durée totale de mesure	262,476s (4min22s)
Durée calculée par Xwin	262s

Tableau 2.10. Paramètres IRM de la séquence utilisée pour obtenir des profils 1D double écho.

Deux types d'images ont été obtenus : des images tridimensionnelles complètes et des images partielles sous la forme de trois tranches verticales parallèles dont le temps d'acquisition est beaucoup plus court. Leurs paramètres IRM sont rassemblés dans le tableau 2.11.

	<i>Image 3D complète</i>	<i>Image 2D (3 tranches)</i>
Matrice (points)	64x64x32	128x64
Temps de répétition (TR) [ms]	1000	460
Temps d'écho de la séquence (TE) [ms]	9	10
Durée de d'acquisition	2h17min8s	4min57s
Nombre de répétition (NS)	4	10
Field of view	7cm x 7cm x 7cm	12cm x 6cm
Épaisseur de coupe [mm]	/	8

Tableau 2.11. Paramètres IRM des séquences utilisées pour obtenir des images 3D complètes et des images 2D (coupes).

2.3.3. Remarques expérimentales

L'IRM est une des rares techniques qui permet d'obtenir la distribution de l'eau dans un échantillon en une dimension (profils de saturation) et en trois dimensions (images) de façon non destructive. Elle permet donc un suivi en temps réel des phénomènes de transport ayant lieu pendant le séchage.

Sur un profil IRM, l'intensité du signal, qui est proportionnelle à la quantité de protons et donc d'eau, est tracée en fonction d'une direction de l'espace, ici verticale (hauteur de l'échantillon). Ce signal est à l'origine exprimé dans une unité arbitraire. Cette unité peut être convertie en utilisant comme référence le profil de saturation obtenu pour un cylindre d'eau déionisée ayant des dimensions proches de celles des échantillons poreux.

Il est alors possible d'obtenir des profils de la teneur en eau (volume d'eau contenu dans un échantillon par rapport à son volume total) en fonction de la hauteur dans un échantillon. Cette conversion est validée par le fait que l'écart entre le taux de saturation calculé par gravimétrie et celui calculé par intégration des profils IRM est de l'ordre de 3% pour des taux de saturation supérieurs à 10%. En-dessous de cette valeur, l'écart s'accroît fortement car le signal fourni par l'IRM devient du même ordre de grandeur que le bruit, rendant le calcul du taux de saturation par l'intégration des profils IRM extrêmement imprécis.

L'IRM permet également d'obtenir une représentation en trois dimensions de la teneur en eau des échantillons en associant à chaque volume de l'espace analysé une intensité de signal. De ces données peuvent alors être extraites des images de coupes verticales ou horizontales à travers l'échantillon. L'intensité du signal sur une image est codée par un niveau de gris (entre 0 et 256) assigné à chaque pixel. L'instrument ré-échantillonne automatiquement le signal obtenu pour que la plus faible valeur corresponde à 0 (pixel noir) et la plus forte valeur à 256 (pixel blanc). Cette automatisation est regrettable lorsque l'on cherche à faire le suivi de la teneur en eau d'un échantillon au cours de son séchage car elle empêche une comparaison directe entre deux images successives.

Pour pallier à ce problème, un standard (solution de sulfate de cuivre de concentration $5.10^{-3}M$) est systématiquement incorporé à toute mesure. L'intensité de son signal IRM est telle que l'instrument lui assigne systématiquement la valeur maximale de niveau de gris (256, pixel blanc). Ce procédé permet alors d'obtenir des séries d'images comparables au cours d'un séchage. La contrepartie est une perte de sensibilité aux faibles teneurs en eau, les images apparaissant noires c'est-à-dire l'échantillon sec, pour des teneurs en eau inférieures à 5% environ. Malgré l'utilisation d'un standard, pour deux séries d'expériences différentes, une même valeur de gris ne correspond pas strictement à un même taux de saturation.

2.4. Cryomicroscopie électronique à balayage

2.4.1. Principe de mesure

La cryomicroscopie électronique à balayage est une forme de microscopie électronique dans laquelle l'échantillon est étudié à très basse température. Elle utilise une instrumentation standard mais qui est équipée d'un dispositif de préparation des échantillons et d'une chambre de mesure capables de créer et de maintenir un environnement cryogénique.

Un microscope électronique à balayage (MEB) fonctionne sur le même principe qu'un microscope optique mais il utilise un faisceau focalisé d'électrons au lieu de la lumière (photons). Le faisceau balaye la surface de l'échantillon à analyser qui en réponse réémet certaines particules. Celles-ci sont analysées par différents détecteurs permettant, entre autres analyses, de reconstituer une image tridimensionnelle de la surface de l'échantillon.

Cette technique s'est développée en réponse aux restrictions de la microscopie optique limitée, par la longueur d'onde de la lumière visible, à des grossissements d'environ 1500 et à une résolution de 0,2 μ m, performances qui furent atteintes au début des années 1930. Le premier microscope électronique à transmission fut développé en Allemagne entre les deux guerres, mais il faut attendre le milieu des années 1960 pour que les premiers microscopes électroniques à balayage soient commercialisés. Les appareils actuels, en plus d'avoir une profondeur de champ bien supérieure aux microscopes optiques, atteignent une très haute résolution (environ 0,4-20nm).

Une description détaillée du principe théorique de mesure et de l'instrumentation utilisée en microscopie électronique à balayage peut être trouvée dans l'annexe B.2.

2.4.2. Préparation des échantillons

Toute l'étude des compresses par cryomicroscopie électronique à balayage a été menée sur le site de Lyon de l'Institut Français du Pétrole.

En microscopie électronique classique, un échantillon doit posséder plusieurs caractéristiques essentielles pour pouvoir être examiné. Il doit être conducteur (ou rendu conducteur) afin de pouvoir évacuer les électrons du faisceau et éviter leur accumulation à sa surface. Il doit être sec car le vide de la chambre d'observation évaporerait toute molécule d'eau présente, altérant l'échantillon et polluant la chambre. Enfin, il doit être le plus plat possible pour permettre une bonne observation.

Ces fortes contraintes empêchent l'examen direct au MEB de compresses de dessalement, pâtes saturées d'eau. Elles rendent nécessaire la cryopréparation des échantillons. Une fois refroidies puis conservées à très basse température, les compresses resteront solides, empêchant la sublimation de l'eau. Elles pourront être sectionnées, permettant l'obtention d'une surface d'examen plane. Enfin, elles pourront être métallisées (recouvertes d'une fine couche de carbone, d'or ou d'autre métal) et donc rendues conductrices.

Les compresses sont préparées pour le MEB comme il suit. Elles sont d'abord fabriquées en utilisant une solution saturée en chlorure de sodium ($[\text{NaCl}] = 35\text{g.L}^{-1}$) en lieu et place de l'eau déionisée normalement utilisée. Ceci permet par la suite d'améliorer le contraste MEB mais aussi de faciliter la distinction entre l'eau propre des compresses (qui contient désormais des ions sodium et chlorure) et l'eau provenant de phénomènes de condensation à l'intérieur de la chambre.

Un petit volume de compresse est placé dans un porte-échantillon métallique comprenant une cavité cylindrique de 1mm de diamètre, puis il est recouvert d'une rondelle métallique. Le faible volume examiné (dicté par la cryopréparation) exclut nécessairement de l'échantillon examiné au MEB les plus grandes particules du granulat (sable normalisé) qui ont jusqu'à 2mm de diamètre. Le granulat qui apparaît sur les images MEB a donc une granulométrie plus fine qu'en réalité. Il est aussi sous-représenté en volume par rapport aux autres composants.

Le porte-échantillon est ensuite plongé dans de l'azote liquide (point d'ébullition -195.8°C) jusqu'à solidification complète de l'échantillon, puis l'ensemble est rapidement transféré dans la chambre de métallisation. Cette chambre est maintenue à environ -160°C par un circuit d'azote liquide. Elle est également sous vide pour éviter que des molécules de gaz extérieures gênent le dépôt et provoquent une métallisation inhomogène.

En manipulant de l'extérieur une lame de scalpel placée dans la chambre de métallisation, la rondelle métallique placée au dessus de l'échantillon est éliminée brusquement ce qui fracture l'échantillon et crée une surface plane d'observation. L'échantillon est alors métallisé au chrome puis transféré, par manipulation à distance, du porte-échantillon à la chambre du MEB, elle-même maintenue à basse température (-160°C environ) et sous vide pendant toute la durée d'analyse.

Des images de la surface des échantillons sont alors obtenues grâce au détecteur d'électrons secondaires. Le détecteur sélectif en énergie (détecteur EDS) dont est équipé le microscope permet, lui, de confirmer la nature des éléments visibles sur les images MEB, le spectre EDS de chaque constituant des compresses étant distinct. Le kaolin ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) se caractérise notamment par des signaux Al et Si d'intensités proches. Le grand pic Si est la marque des grains de sable (SiO_2). Le spectre EDS des fibres de cellulose ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) possède un pic carbone non négligeable. Enfin, le spectre de l'eau de la compresse se caractérise par l'absence de pics Si et C et la présence des pics Na et Cl provenant de l'utilisation d'eau salée (chlorure de sodium) pour sa fabrication.

2.5. Perméabilité des compresses

2.5.1. Principe théorique de mesure

La perméabilité d'un matériau est sa capacité à laisser passer un fluide. C'est une caractéristique intrinsèque du matériau qui est indépendante du fluide. La perméabilité d'un matériau peut être calculée grâce à la loi de Darcy. Cette loi, obtenue empiriquement par Henry Darcy au XIX^e siècle sur des cylindres de section constante et pour un écoulement unidirectionnel, offre une description mathématique du transport de liquide newtonien (incompressible) dans un milieu poreux saturé. Cette loi énonce que le débit volumétrique (Q) à travers un échantillon poreux est proportionnel à la différence de pression

hydrostatique (Δh) (ou gradient hydraulique) à travers le spécimen, à l'aire de la section de l'écoulement (A) et inversement proportionnel à la longueur (L) de l'échantillon [Hall02].

Soit,
$$Q = K_s A \frac{\Delta h}{L} \quad (2.56)$$

Q : débit volumétrique [$L^3 T^{-1}$]

Δh : gradient hydraulique [L]

L : longueur de l'échantillon [L]

A : aire de la section de l'écoulement [L^2]

K_s : [$L T^{-1}$] est un coefficient de proportionnalité appelé conductivité hydraulique ou coefficient de perméabilité relative.

Les coefficients de perméabilité varient de façon très importante selon la nature du matériau, de l'ordre de 10^{-2} m.s^{-1} pour des graviers à $10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$ pour des argiles. Pour un matériau donné la perméabilité varie également en fonction de l'indice des vides, c'est-à-dire du rapport entre le volume des pores et le volume des particules solides. Cette dépendance est illustrée sur la figure 2.9 pour différents sols.

Le coefficient de perméabilité (K_s [$L T^{-1}$]) défini par la loi de Darcy dépend à la fois du volume et de la

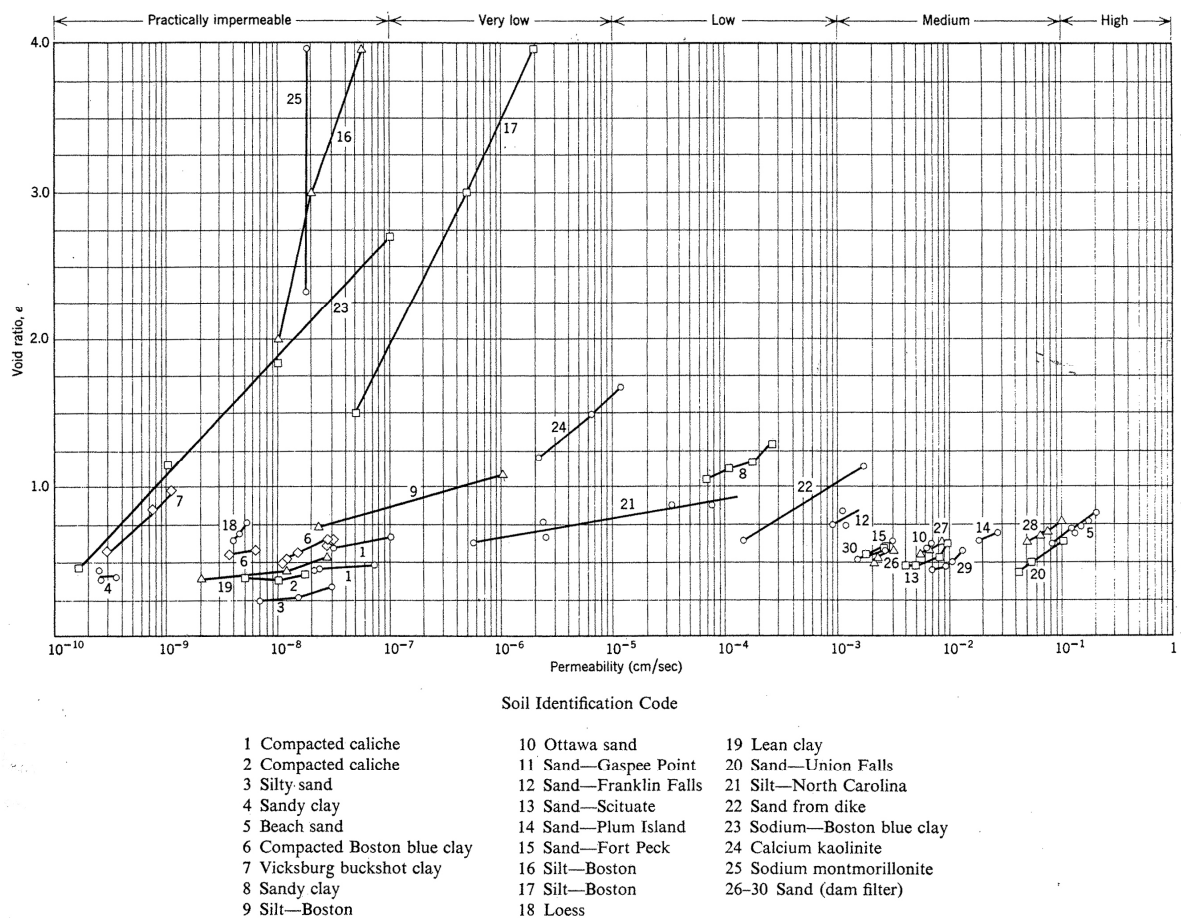


Figure 2.9. Perméabilité de différents sols en fonction de l'indice des vides [Lamb69].

géométrie de l'espace dans lequel le fluide circule (porosité, tortuosité, diamètre des pores du matériel, etc.) et des propriétés du fluide (viscosité, densité, etc.). Pour des liquides newtoniens transportés en flux laminaire dans un matériau inerte, on définit alors la perméabilité intrinsèque du matériau (κ [L^2]), indépendante du fluide utilisée, comme étant :

$$\kappa = \frac{\eta}{\rho g} K_s \quad (2.57)$$

κ : perméabilité intrinsèque [L^2]

η : viscosité du fluide [$ML^{-1}T^{-1}$]

ρ : densité du fluide [ML^{-3}]

g : accélération due à la gravité [LT^{-2}]

K_s : perméabilité relative (ou conductivité hydraulique) [LT^{-1}]

La viscosité et la densité d'un fluide variant avec la température, un coefficient de perméabilité intrinsèque ne sera valable qu'à une température donnée.

Une autre unité de perméabilité intrinsèque, le darcy (D), est encore utilisée en pétrophysique bien qu'elle ne soit pas une unité du système international, $1D = 9,8692 \cdot 10^{-13} m^2 \approx 1\mu m^2$ [Hall02].

2.5.2. Calcul expérimental de la perméabilité intrinsèque

Le dispositif expérimental classique utilisé pour déterminer la perméabilité mesure l'écoulement permanent d'un liquide en fonction du temps à travers un échantillon de petit volume, de section et de longueur connues, dont les surfaces parallèles au flux sont scellées pour assurer un transport unidirectionnel.

En laboratoire la mesure directe de la perméabilité peut s'effectuer selon deux procédures différentes dites « à charge constante » et « à charge variable » [Magn99]. Dans un essai à charge constante, une différence de charge (Δh) est maintenue constante entre les deux extrémités de l'échantillon et la quantité d'eau qui traverse l'échantillon au cours du temps est mesurée. Dans un essai à charge variable, qui est la méthode utilisée ici, on observe l'écoulement à travers l'échantillon de l'eau contenue dans un long tube de faible section (capillaire). Au fur et à mesure que l'eau traverse le spécimen, la différence de charge entre les deux extrémités de l'échantillon diminue et la vitesse d'écoulement diminue également jusqu'à tendre vers un état d'équilibre.

Dans un perméamètre à charge variable, le niveau d'eau dans le tube capillaire varie au cours de la mesure, de sa hauteur initiale $h(t_0)$ à $h(t)$ au temps t . La loi de Darcy peut alors s'écrire à chaque instant en fonction de la différence de charge entre les deux extrémités de l'échantillon :

$$Q(t) = K_s \frac{A}{L} \Delta h(t) \quad (2.58)$$

Or la différence de charge $\Delta h(t)$ entre les deux extrémités de l'échantillon varie avec le débit $Q(t)$ de l'eau qui le traverse :

$$Q(t) = -a \frac{d[\Delta h(t)]}{dt} \quad (2.59)$$

La différence de charge $\Delta h(t)$ vérifie alors l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d[\Delta h(t)]}{\Delta h(t)} = -\frac{A}{a} K_s \frac{dt}{L} \quad (2.60)$$

Par intégration, on obtient une relation entre $\Delta h(t)$ (et donc la hauteur d'eau dans le tube) et le temps

$$\ln \left(\frac{\Delta h(t)}{\Delta h(t_0)} \right) = -K_s \frac{A}{a} \frac{(t - t_0)}{L} \quad (2.61)$$

$\Delta h(t)$: différence de charge entre les deux extrémités de l'échantillon au temps t [L]

$\Delta h(t_0)$: différence initiale de charge entre les deux extrémités de l'échantillon [L]

L : longueur de l'échantillon [L]

A : section de l'échantillon [L²]

a : section du capillaire [L²]

K_s : perméabilité relative [LT⁻¹]

La mesure des variations de la hauteur d'eau dans le tube capillaire en fonction du temps permet de calculer la perméabilité relative à l'eau (K_s) et donc d'en déduire la perméabilité intrinsèque du matériau (κ) à la température de la mesure.

2.5.3. Instrumentation et procédure expérimentale

Toutes les mesures de perméabilité ont été faites au laboratoire CERMES (Centre d'Enseignement et de Recherche en Mécanique des Sols) de UR Navier.

Le perméamètre à charge variable utilisé pour les compresses (Figure 2.10) est constitué d'une cellule (Sols Mesures, Elancourt, France) de diamètre 70mm. La cellule se compose d'une embase en métal dans laquelle est machiné un réseau de canaux permettant différents types de circulation d'eau. Ce réseau est fermé par une pierre poreuse recouverte d'un grillage. La cellule comprend également une partie supérieure cylindrique creuse ($d=70\text{mm}$, $h=45\text{mm}$) s'encastant dans l'embase dans laquelle sera placé l'échantillon.

Un filtre papier de diamètre 70mm (Whatman, grade 42, rétention des particules dans un liquide : $2,5\mu\text{m}$) est positionné sur le grillage de l'embase de la cellule puis la compresse est placée dans la cellule à l'aide d'une spatule sur une épaisseur comprise entre 25 à 40mm. Le filtre papier permet de minimiser la perte des particules de kaolin et l'encrassement du système. Un filtre en plastique poreux (épaisseur 3mm) est

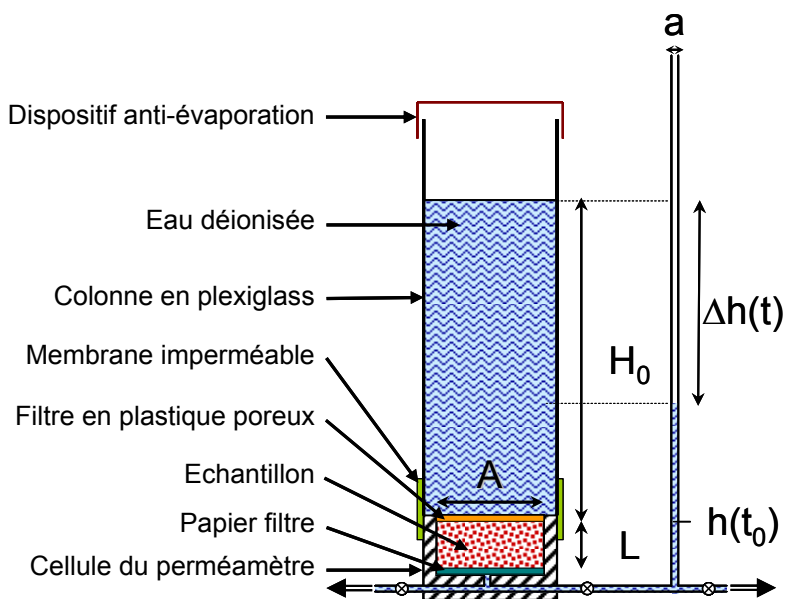


Figure 2.10. Représentation schématique du perméamètre à charge variable utilisé pour les compresses.

placé sur la partie supérieure de la compresse pour éviter une dispersion des particules de kaolin et des fibres de cellulose de la compresse dans la colonne d'eau située au-dessus.

La cellule est surmontée d'une colonne en plexiglas ($d=70\text{mm}$, $h=650\text{mm}$) qui est remplie d'une hauteur H_0 d'eau déionisée. Le haut de la colonne est recouvert d'un film plastique pour éviter toute évaporation pendant la mesure. Le volume de la colonne d'eau placée au-dessus de l'échantillon étant très supérieur aux variations de volume mesurées dans le capillaire, il sera considéré comme constant pendant la durée de la mesure. Un système de membrane imperméable et de joints toriques assurent l'étanchéité latérale entre la cellule et la colonne d'eau. L'embase de la cellule comprend plusieurs systèmes de circulation d'eau, l'un d'entre eux relie la base de la cellule à un capillaire de verre muni de graduations. Pour maintenir l'intégrité physique de la compresse pendant la mesure de la perméabilité cette dernière se fait, de manière inhabituelle, par circulation d'eau descendante dans la cellule.

Après la mise en place de la compresse et de la colonne d'eau, l'ensemble du système est purgé de toutes bulles d'air en utilisant un réseau de vannes et de conduites qui permet un apport d'eau d'un réservoir extérieur jusqu'à l'embase de la cellule et la vidange des différents éléments du système indépendamment les uns des autres. On s'assure aussi que la compresse est saturée en eau et qu'un flux stationnaire est bien établi avant de procéder aux mesures.

Une fois le régime permanent établi, ce qui peut prendre un certain temps selon les matériaux, l'eau de la colonne est dirigée après son passage à travers la compresse vers le capillaire. La variation de la hauteur d'eau dans le capillaire en fonction du temps est enregistrée manuellement avec l'aide d'un chronomètre, ce qui permet de calculer la perméabilité intrinsèque de la compresse.

Toutes les mesures ont été effectuées dans une pièce thermostatée ayant une température de $19,5^\circ\text{C}$ et une humidité relative contrôlée comprise entre 40% et 44%.

2.6. Quantification du sel par titrage volumétrique

La quantification du sel cristallisé en fin de séchage dans les échantillons poreux modèles imprégnés de solution saline a initialement été effectuée par titrage volumétrique et suivi conductimétrique, seule méthode d'analyse d'ions disponible au laboratoire.

2.6.1. Principe général des méthodes de titrage

Le titrage est une méthode d'analyse chimique permettant de mesurer quantitativement la concentration en solution d'une substance inconnue, appelée réactif titré, par réaction avec une solution standard de concentration connue, appelée réactif titrant. Cette méthode se base sur l'existence d'une réaction de titrage qui doit remplir un certain nombre de critères. En particulier, la réaction doit être rapide et quantitative (c'est-à-dire que sa constante d'équilibre doit être élevée), sa stœchiométrie doit être connue et ne pas varier dans le temps enfin, aucune réaction parallèle ou consécutive à la réaction de titrage ne doit exister.

Il est également nécessaire qu'une méthode de détection précise du point d'équivalence existe. Le point d'équivalence est le point qui correspond à la réaction stœchiométrique exacte. En pratique, cette détection s'effectue soit par observation (virement d'un indicateur coloré, etc.), soit par la mesure d'une grandeur physique (pH, transmission photométrique, conductivité de la solution, etc.) proportionnelle à la concentration d'un des réactifs de la réaction de titrage.

2.6.2. Détection par conductimétrie

Dans la procédure expérimentale utilisée pour le titrage des ions chlorure utilisée ici, la détection du point d'équivalence se fait par la mesure de la conductivité électrique (κ) de la solution. La conductivité est la capacité d'un matériau à faire passer un courant électrique. Dans le cas d'une solution, ce sont les ions (anions et cations) qui permettent le passage du courant électrique. La conductivité d'une solution dépend donc essentiellement des ions présents (nature, concentration, mobilité, valence) et de la température. Celle-ci augmente en fonction de la température.

On définit la conductivité molaire Λ_m [$\text{S.m}^2.\text{mol}^{-1}$] comme étant

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (2.62)$$

κ : conductivité de la solution [S.m^{-1}]

c : concentration molaire de l'électrolyte [mol.m^{-3}]

Pour les électrolytes forts qui sont considérés comme entièrement ionisés en solution, la concentration des ions en solution est proportionnelle à la concentration de l'électrolyte ajouté. A faible concentration leur conductivité molaire suit la loi empirique de Kohlrausch :

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - K\sqrt{c} \quad (2.63)$$

Λ_m^0 : conductivité molaire limite, c'est-à-dire conductivité molaire à la limite de concentration nulle (ions infiniment séparés) [S.m².mol⁻¹]

K : constante de Kohlrausch, dépendante de l'électrolyte en solution, notamment de sa stœchiométrie

Kohlrausch montra également que la conductivité molaire limite peut s'exprimer comme la somme des contributions individuelles des ions :

$$\Lambda_m^0 = \sum_i \nu_i \lambda_i \quad (2.64)$$

ν_i : nombre d'ion par formule-unité de l'électrolyte (par exemple : MgCl₂, $\nu_{\text{Mg}^{2+}}=1$, $\nu_{\text{Cl}^-}=2$)

λ_i : conductivité molaire limite de l'ion i [S.m².mol⁻¹]

En introduisant les mobilités ioniques des ions, on obtient alors :

$$\Lambda_m^0 = F \sum_i z_i u_i \nu_i \quad (2.65)$$

F : constante de Faraday (F = 96 485 C.mol⁻¹)

z_i : charge de l'ion i

u_i : mobilité ionique de l'ion i [m².s⁻¹V⁻¹]

ν_i : nombre d'ion par formule-unité de l'électrolyte

La conductivité de la solution peut alors s'exprimer par :

$$\kappa = \text{constante} \sum_i (u_i, z_i, c_i) \quad (2.66)$$

κ : conductivité de la solution [S.m⁻¹]

u_i : mobilité ionique de l'ion i [m².s⁻¹V⁻¹]

z_i : charge de l'ion i

c_i : concentration totale de l'ion i [mol.m⁻³]

Dans la pratique, c'est la conductance et non la conductivité de la solution qui est mesurée grâce à une cellule de conductivité. Une telle cellule doit être régulièrement étalonnée (chaque jour si ses plaques sont platinées) à l'aide d'une solution de calibration de conductivité connue pour mesurer sa constante de cellule (rapport entre la distance entre les électrodes et leur surface) qui varie dans le temps. L'ordre de grandeur de la constante de cellule pour les électrodes généralement utilisées en laboratoire est de 1cm⁻¹. La constante de cellule permet de convertir la valeur de conductance en conductivité selon la relation :

$$\kappa = G \times K \quad (2.67)$$

κ : conductivité de la solution [S.m^{-1}]

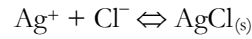
G : conductance (inverse de la résistance électrique d'une solution entre deux électrodes) [S]

K : constante de cellule [m^{-1}]

2.6.3. Procédure expérimentale de titrage des ions chlorure

Afin d'obtenir la distribution du sel en fonction de la hauteur dans les échantillons poreux salés, ces derniers sont découpés en tranches horizontales. Chaque tranche est immergée dans 50mL d'eau déionisée et saturée sous vide pendant une heure. Les ions chlorure sont dosés dans la solution après retrait du matériau poreux.

La réaction de titrage des ions chlorure (Cl^-) utilisée met en jeu les ions argent (Ag^+) et aboutit à la formation d'un précipité de chlorure d'argent (AgCl) selon la réaction :



Les ions argent sont apportés par une solution de nitrate d'argent (AgNO_3), réactif titrant, de concentration connue. Le nitrate d'argent est ajouté manuellement par volumes discrets à la solution contenant les ions chlorure à l'aide d'une burette en verre graduée de 50mL. A l'équivalence, d'après la stœchiométrie de la réaction, le nombre de moles d'ions argent ajoutés est égal au nombre de moles d'ions chlorure présents dans la solution, soit :

$$V_{\text{sol}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{sol}} = V_{\text{eq}} \times [\text{Ag}^+] \quad (2.68)$$

V_{sol} : volume de la solution titrée contenant les ions chlorure [L]

V_{eq} : volume de la solution titrante de nitrate d'argent versé à l'équivalence [L]

$[\text{Cl}^-]_{\text{sol}}$: concentration en ions chlorure de la solution titrée [mol.L^{-1}]

$[\text{Ag}^+]$: concentration en ions argent de la solution titrante de nitrate d'argent [mol.L^{-1}]

Le volume de la solution titrée et la concentration en ions argent de la solution titrante étant connus, la détermination du volume versé à l'équivalence permet la détermination de la concentration des ions chlorure dans la solution titrée.

Dans la méthode de titrage utilisée, la détection du point d'équivalence se fait par la mesure de la conductivité électrique κ [S.m^{-1}] de la solution. La conductivité totale de la solution est mesurée après chaque ajout de nitrate d'argent à l'aide d'un conductimètre MeterLab CDM210 (Radiometer Analytical, Villeurbanne, France) équipé d'une cellule de conductivité CDC641T (Radiometer Analytical, constante de cellule de l'ordre de $0,85\text{cm}^{-1}$). La cellule, dont les plaques sont platinées, est étalonnée quotidiennement avec une solution de chlorure de potassium (Hanna Instruments, Hongrie) de conductivité connue ($1413\mu\text{S.cm}^{-1}$).

Initialement lorsque la solution de nitrate d'argent est ajoutée à la solution contenant les ions chlorure, la conductivité totale de la solution diminue. En effet, l'ajout des ions nitrate et argent s'accompagne de l'élimination d'ions chlorure et argent à cause de la précipitation du chlorure d'argent. La mobilité ionique des ions nitrate étant inférieure à celle des ions chlorure (Tableau 2.12), la conductivité totale baisse. Lorsque tous les ions chlorure présents ont été consommés, la poursuite de l'addition du nitrate d'argent résulte en l'ajout net d'ions argent et nitrate à la solution ce qui entraîne une augmentation de la conductivité de la solution. Le point d'équivalence correspond donc au point d'inversion de la pente du graphe de la conductivité de la solution en fonction du volume du réactif titrant ajouté.

<i>Ions</i>	<i>Mobilité ionique [$10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$]</i>
Ag^+	6,42
NO_3^-	7,40
Cl^-	7,91

Tableau 2.12. Mobilité ionique dans l'eau à 298K des ions mis en jeu par la réaction de titrage des ions chlorure par le nitrate d'argent [Atki98].

2.6.4. Avantages et limitations

Les méthodes de titrage ont de nombreux avantages. Elles offrent une mesure directe et absolue de la quantité de la substance inconnue à doser. Elles sont peu coûteuses, rapides et faciles à mettre en œuvre. L'équipement et le mode opératoire utilisés sont simples. La gamme de substances qu'il est possible d'analyser est large, de même que les quantités analysables (de quelques microgrammes à plusieurs grammes).

Cependant, la première limitation évidente de ces méthodes est qu'une seule espèce ionique, celle participant à la réaction de titrage choisie, peut être quantifiée à la fois. La quantification de plusieurs espèces ioniques nécessite donc des titrages successifs. La précision sur la concentration de la substance inconnue est directement liée à la précision obtenue sur le volume à l'équivalence. Ces méthodes ne sont donc pas recommandées si on ne connaît pas l'ordre de grandeur de la concentration des ions à doser car on ne pourra pas préparer un réactif titrant de concentration adéquate. Si la concentration du réactif titrant est trop élevée vis-à-vis de l'espèce titrée, le volume d'équivalence sera très faible et l'erreur sur ce volume sera grande. Si la concentration du réactif titrant est trop faible, le volume d'équivalence sera alors très important et le temps d'analyse sera long.

2.7. Chromatographie ionique

Dans un échantillon poreux artificiellement salé, on peut s'attendre à des variations de plusieurs ordres de grandeur de la quantité d'ions chlorure cristallisés à différentes hauteurs. La quantification du sel par une méthode de titrage volumétrique n'est donc pas particulièrement adaptée à ce cas. La chromatographie

ionique a donc été utilisée pour quantifier le sel dans les échantillons poreux imprégnés de sulfate de sodium en fin de séchage ainsi que dans toutes les compresses en fin de dessalement.

C'est une méthode d'analyse beaucoup plus précise et dont le spectre est aussi plus large, permettant l'analyse simultanée de plusieurs espèces ioniques.

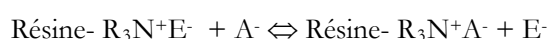
2.7.1. Principe de la méthode

La chromatographie est une méthode permettant la séparation de substances en mélange par un procédé physico-chimique. L'effet de séparation est fondé sur la distribution de ces substances entre une phase stationnaire et une phase mobile qui se dirige dans une direction définie. Chaque composé transporté par la phase mobile possède un équilibre de distribution entre la phase mobile et la phase stationnaire différent. Il sera donc plus ou moins retenu par la phase stationnaire et son élution sera plus ou moins différée dans le temps ce qui aboutit à la séparation des composés. Après la séparation proprement dite un détecteur, dont le signal doit être proportionnel à la concentration des substances, permet une quantification de chaque substance. Le résultat d'une analyse chromatographique est un chromatogramme qui représente l'intensité du signal du détecteur en fonction du volume d'élution ou du temps.

Un certain nombre de mécanismes physico-chimiques peuvent être mis en jeu lors de la distribution des substances de l'échantillon entre la phase mobile et la phase stationnaire. Dans le cas de la chromatographie ionique, les trois mécanismes qui sont utilisés sont l'échange ionique, le mécanisme le plus courant et celui mis en œuvre dans le chromatographe employé ici, la formation de paire d'ions et l'exclusion ionique.

Le mécanisme d'échange ionique met en jeu les ions de la solution à analyser (appelés aussi ions analytes) et une phase stationnaire greffée de groupes fonctionnels chargés (colonne échangeuse d'ions). Les contre-ions correspondants aux groupes fonctionnels, qui assurent l'électro-neutralité, sont situés dans leur proximité et peuvent être échangés avec d'autres ions de même charge. Les contre-ions proviennent en principe de la phase mobile et sont généralement appelés ions éluants.

En prenant comme exemple l'échange d'anions, les processus d'échange ionique atteignent un état d'équilibre reflétant la concurrence entre les ions analytes (A^-) et les ions éluant (E^-) auprès des groupes fonctionnels chargés (R_3N^+) de la phase stationnaire (résine échangeuse d'ions). Cet équilibre peut être exprimé par l'équation suivante :



Si on introduit un échantillon comportant deux ions analytes, ces derniers prennent alors pour un court instant la place des ions éluants comme contre-ions et sont momentanément retenus par la charge fixe de la résine. Ils sont ensuite échangés à nouveau avec un ion éluant et déplacés un peu plus en avant par la phase mobile qui se dirige toujours dans une direction définie. Grâce à la différence d'affinité des deux

ions analytes vis-à-vis des groupes fonctionnels de la phase stationnaire, il est possible de les séparer lors de leur passage sur la colonne échangeuse d'ions.

Du fait du mécanisme même d'échange ionique, l'analyse des cations et celle des anions se fait séparément. L'analyse des ions présents dans une solution nécessite donc deux passages séparés sur des phases stationnaires différentes et avec deux éluants différents. Les résines échangeuses de cations possèdent une phase stationnaire chargée négativement, celle des résines échangeuses d'anions est chargée positivement.

Après leur séparation temporelle par les colonnes échangeuses d'ions, les ions doivent être quantifiés. En chromatographie ionique, la méthode de détection la plus couramment utilisée est la conductimétrie, technique dont le principe général a été développé dans la section 2.6.2. La détection conductimétrique est non sélective car elle mesure la conductivité totale de la solution. Elle nécessite donc un étalonnage préalable de l'appareil avec des solutions ioniques connues afin de connaître le temps de rétention de chaque espèce ionique pour un programme d'élution donné (types de résine échangeuse d'ion et d'éluant, débit de l'éluant, etc.). Une fois les temps de rétention connus, la quantification de chaque ion est obtenue par la mesure de la surface du pic du signal au temps de rétention caractéristique de l'ion. Un calibrage de la surface des pics en concentration est donc aussi nécessaire. Il s'accomplit soit à l'aide de solutions ioniques de concentration croissante qui permettent d'établir une droite d'étalonnage, soit par l'utilisation d'un standard interne ce qui permet en particulier de prendre en compte les erreurs introduites par un prétraitement.

Pour une meilleure détection des faibles variations de conductivité provoquées par une quantité d'ions analytes relativement faible vis-à-vis de ceux de l'éluant, des techniques de suppression existent qui permettent de réduire fortement la conductivité propre de certains éluants en amont du détecteur.

2.7.2. Préparation des échantillons et instrumentation

Toutes les analyses par chromatographe ionique ont été faites au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques à Champs-sur-Marne.

La chromatographie ionique a été utilisée pour quantifier le sel contenu dans des échantillons poreux salés et dans les compresses en fin de dessalement. Pour ces deux types d'échantillons, la préparation commence par leur mise en solution dans un volume connu d'eau déionisée.

Toute particule solide risquant de détériorer les colonnes échangeuses d'ions du chromatographe, il est nécessaire pour le dosage du sel dans les compresses de filtrer la solution à doser pour les éliminer avant son injection dans l'instrument. Pour ce faire, 2mL de la solution sont prélevés à l'aide d'une seringue (Terumo, Belgique), puis passés à travers un filtre hydrophile à membrane PTFE pour chromatographie ionique de 0,2 μ m (IC Millex LG Filter unit, Millipore, Billerica, Etats-Unis) avant d'être placés dans une fiole de 10mL équipée d'un septum silicone/PTFE (Dionex, Sunnyvale, Etats-Unis) qui est placée dans le porte-échantillon du chromatographe.

Un appareil de chromatographie ionique se compose d'une pompe haute-performance avec un réservoir qui contient et régule le débit de la phase mobile (éluant), d'un injecteur qui permet l'introduction de l'échantillon, de colonnes de séparation (généralement une colonne pour les anions et une pour les cations), éventuellement équipées de pré-colonnes et d'un système de détection (ce dernier incluant les systèmes de dérivation, d'enregistrement et de traitement des données).

L'appareil utilisé pour les analyses est un chromatographe ionique Dionex DX320 qui se compose d'un module IC25 qui intègre les fonctions de pompe et de détecteur par conductivité (volume actif de la cellule de conductivité 1,0µL, calibration électronique de la constante de cellule), d'un injecteur automatique AS50 et d'un compartiment thermostaté AS50. Ce dernier compartiment contient les deux colonnes munies de pré-colonnes. Les éluants sont dégazés par barbotage d'hélium dans la solution. Les caractéristiques principales du système utilisé sont résumées dans le tableau 2.13.

Le chromatographe est commandé par ordinateur grâce au logiciel Chromeleon qui permet également la collecte et le traitement des données.

	<i>Analyse des anions</i>	<i>Analyse des cations</i>
Pré-colonne		
Type	IonPAC AG9-HC-9µm	IonPAC CG12A-5µm
Dimensions	50mm x4mm	50mm x4mm
Colonne		
Type	IonPAC AS9-HC-9µm	IonPAC CS12A-5µm
Dimensions	250mm x4mm	250mm x4mm
Groupe fonctionnels	Groupes d'ammonium quaternaire alkyl/alkanol	Mélange de groupes acides carboxylique et phosphoreux
Capacité d'échange d'ions [µeq]	190	2800
Eluant		
Type	Carbonate de sodium	Acide méthanesulfonique
Formule chimique	Na ₂ CO ₃	CH ₃ HSO ₃
Concentration [mM]	9	18
Débit d'élution [mL.min ⁻¹]	1	1

Tableau 2.13. Caractéristiques des systèmes de séparation du chromatographe ionique Dionex DX320 utilisé (données Dionex).

2.8. Cinétique de séchage

Le séchage est le phénomène de diminution de la teneur en liquide d'un matériau solide par le transfert du liquide des pores du matériau vers l'air ambiant. Le séchage d'un matériau poreux comprend donc le transport du liquide à l'intérieur du matériau poreux, le changement de phase liquide-vapeur, le transport de la vapeur à l'intérieur du matériau et le transfert de la vapeur de la surface du solide à l'air alentour [Hall02].

Le processus de séchage du substrat poreux mais aussi celui de la compresse tient une place centrale dans le traitement de dessalement par compresse car c'est le transport de l'eau contenant les sels dissous du

milieu poreux vers la compresse qui va permettre leur extraction. La cinétique de séchage des échantillons poreux et celle des compresses a donc été étudiée.

2.8.1. Cinétique de séchage des échantillons poreux

Préparation de l'échantillon

L'échantillon poreux est d'abord séché à l'étuve à 120°C pendant 24h puis pesé. Avant son refroidissement complet, l'échantillon cylindrique est entouré sur son pourtour et sa base de deux couches de Parafilm M (Pechiney Plastic Packaging, Etats-Unis) ne laissant que sa face supérieure libre. Ceci permet d'assurer par la suite un séchage unidirectionnel. L'application du Parafilm sur un échantillon encore tiède permet une meilleure adhésion du film aux billes de verre frittées et donc un meilleur scellement. Contrairement à la cire souvent utilisée pour cet usage, le Parafilm a l'avantage de ne pas pénétrer dans les pores de l'échantillon. Il est également plus facile à manipuler que le latex. Après l'application du Parafilm, l'échantillon est saturé d'eau déionisée ou d'une solution saline sous vide pendant au moins une heure.

Procédure de séchage

Le protocole de séchage des échantillons poreux a fait l'objet d'un développement au laboratoire dans le cadre d'un stage de Master 2 [LeGo05]. Celui-ci a donc été réemployé dans cette étude afin de pouvoir effectuer des comparaisons avec les résultats obtenus précédemment. La figure 2.11 présente le dispositif expérimental.

L'échantillon saturé est placé au centre d'un porte-échantillon cylindrique creux de telle sorte que sa surface supérieure soit placée environ 1,5cm en dessous de celle du porte-échantillon.

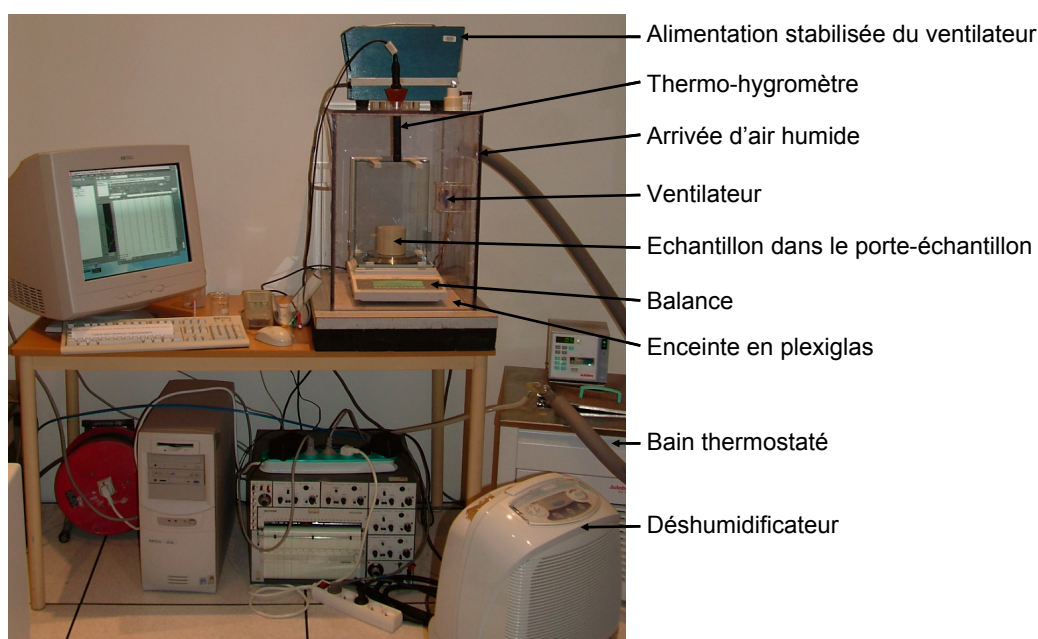


Figure 2.11. Dispositif expérimental mis en place pour la cinétique de séchage des échantillons poreux modèles.

Le porte-échantillon est placé sur une balance (Metler PM400 ou Sartorius LP3200D, précision 0,001g) reliée à un ordinateur qui permet un enregistrement automatique du poids toutes les 5 minutes (logiciel WinWedge, TAL Technologies, Philadelphia, Etats-Unis). La balance portant l'échantillon est placée dans une enceinte en plexiglas fermée pour obtenir un meilleur contrôle de l'humidité relative et de la température.

L'humidité relative à l'intérieur de l'enceinte est régulée à l'aide d'un bain thermostaté comme il suit. Un flux d'air extérieur est saturé en humidité par barbotage dans un récipient d'eau placé dans un bain thermostaté à la température T_1 . Cet air humide est alors introduit dans l'enceinte en plexiglas dont l'air est à température $T_2 > T_1$. La température T_2 est la température ambiante, partiellement régulée par le système de climatisation de la pièce dans laquelle se trouve le montage (qui malheureusement ne permet pas une régulation en humidité relative). La pression de vapeur d'eau étant différente aux températures T_1 et T_2 , l'humidité relative imposée dans l'enceinte est déterminée par le rapport PV_1/PV_2 . La modification de la température du bain thermostaté doit donc en théorie modifier l'humidité relative à l'intérieur de l'enceinte fermée. Il faut noter que ce dispositif de régulation de l'humidité relative reste délicat, notamment en raison du temps de latence du système, et manuel (pas d'ajustement possible pendant les nuits et les week-ends).

Les valeurs de l'humidité relative et de la température à l'intérieur de l'enceinte sont automatiquement enregistrées toutes les 5 minutes par un thermo-hygromètre Testo 645 (Testo, Forbach, France) relié à un ordinateur (logiciel Testo Comfort Pro v3.3).

L'enceinte en plexiglas est équipée sur une de ses parois internes d'un ventilateur d'environ 8cm de diamètre (modèle utilisé pour le refroidissement des disques durs d'ordinateur) relié à une alimentation stabilisée (Novostab) permettant de modifier sa vitesse de rotation. Le ventilateur est positionné de façon à ce que le flux d'air généré soit parallèle à la surface supérieure de l'échantillon, la base du ventilateur se situant au niveau de la surface supérieure du porte-échantillon. Lorsqu'une ventilation est appliquée pendant le séchage celle-ci est ajustée à $0,2\text{m.s}^{-1}$ (vitesse minimum qu'il est possible d'obtenir avec ce montage). Cette vitesse est contrôlée par un thermo-anémomètre (Testo 425) au début de chaque expérience.

Pour les échantillons saturés d'eau déionisée ou d'une solution de chlorure de sodium, le séchage est arrêté lorsque l'échantillon contient moins de 3% de l'eau initialement présente, ce qui correspond à une durée de séchage d'environ 2 semaines. Pour les échantillons saturés d'une solution de sulfate de sodium, sel hygroscopique, le séchage est arrêté lorsque l'échantillon contient moins de 12% de l'eau initiale, ce qui correspond à une durée de séchage de près de quatre semaines.

En fin d'expérience, les échantillons saturés d'une solution saline sont séchés plus complètement dans une étuve à 120°C pendant au moins une nuit et pesés à nouveau pour évaluer la masse de sel cristallisé dans chaque échantillon. Les couches de Parafilm sont retirées avant le passage à l'étuve.

Si un échantillon salé est réutilisé pour une nouvelle série d'expérience, il est dessalé au préalable par immersion dans des bains d'eau déionisée successifs dont la conductivité est régulièrement mesurée.

2.8.2. Cinétique de séchage des compresses

La procédure expérimentale utilisée pour l'étude de la cinétique de séchage des compresses est proche de celle utilisée pour les échantillons poreux et on s'attachera dans cette section à en souligner les différences. Après le mélange des composants, la totalité de la compresse est placée à la spatule dans une boîte de Petri en verre ($d_{\text{intérieur}}=5,5\text{cm}$, $h\approx 1,5\text{cm}$) jusqu'à son bord supérieur, assurant ainsi une évaporation unidirectionnelle.

Toutes les compresses ont été formulées sur la base d'un volume d'eau de 12,5mL sauf les mélanges cellulose-eau pour lesquelles la quantité d'eau a été doublée pour que le volume total de compresse puisse remplir entièrement la boîte de Petrie. L'utilisation d'un volume de compresse plus faible aurait modifié les conditions d'évaporation à la surface du mélange. Un problème identique de faible volume total s'est aussi posé pour les mélanges kaolin-eau. Le problème a dans ce cas été résolu en remplissant à moitié la boîte de Petri de pâte à modeler pour diminuer par deux son volume intérieur avant de placer le mélange.

La boîte de Petri contenant la compresse est ensuite placée sur une balance reliée à un ordinateur qui permet l'enregistrement automatique du poids toutes les 5min. Le séchage des compresses est toujours effectué avec flux d'air de $0,2\text{m.s}^{-1}$. Le système de régulation de l'humidité relative utilisé pour les échantillons poreux a été modifié pour essayer d'obtenir une plus grande stabilité que celle produite avec le système du bain thermostaté.

La balance n'a pas été placée dans une enceinte fermée mais uniquement entourée de parois mobiles de plexiglas. Ce système permet de minimiser l'influence des mouvements d'air parasites sur la cinétique de séchage tout en garantissant que l'air au-dessus de la compresse est à l'humidité relative de la pièce entière. La pièce dans laquelle les expériences sont menées est régulée en température mais pas en humidité relative. L'humidité relative est, elle, régulée manuellement en alternant, selon les besoins, la mise en route de deux déshumidificateurs du commerce DEC18 (DeLonghi, Italie) si l'humidité relative dans la pièce est trop élevée et la mise en place de morceaux de tissu saturés d'eau si celle-ci est trop basse. Cette régulation entièrement manuelle permet en général d'obtenir de plus faibles variations de l'humidité relative que le système du bain thermostaté. L'humidité relative dans la pièce reste néanmoins tributaire des fortes variations de l'humidité relative à l'extérieur du bâtiment lors d'événements pluvieux par exemple.

Le séchage d'une compresse est arrêté lorsque celle-ci contient moins de 1% de l'eau initiale. Le séchage de la compresse est achevé dans une étuve à 120°C pendant au moins une nuit. La masse de la compresse sèche permet de connaître exactement la quantité d'eau initiale.

Chapitre 3

Matériaux poreux modèles

Les échantillons poreux utilisés lors des expériences de dessalement sont des massifs de billes de verre frittées fabriqués au laboratoire. Ils se substituent aux pierres naturelles habituellement utilisées pour ce type d'étude. Le processus de fabrication de ce matériau modèle permet par le choix de la taille des billes, de la durée et de la température de frittage d'obtenir des échantillons dont la porosité totale et le diamètre moyen des pores sont contrôlés.

Avant d'utiliser ces échantillons poreux modèles comme substrats dans les expériences de dessalement, leurs propriétés physiques, en particulier celles liées au transport de l'eau à travers le matériau, ont été caractérisées. Leurs caractéristiques peuvent alors être comparées à celles des pierres communément employées comme matériaux de construction, mais elles pourront également être confrontées à celles des compresses qui seront étudiées au chapitre suivant.

Les expériences de dessalement utiliseront des échantillons poreux modèles contaminés par du sel. Le salage artificiel est effectué en séchant des échantillons saturés d'une solution saline. Afin de bien maîtriser ce procédé, une étude détaillée du séchage d'échantillons poreux modèles imprégnés d'eau déionisée ou d'une solution saline a été entreprise. Les cinétiques de séchage puis la distribution spatiale du sel cristallisé dans les échantillons en fin d'expérience ont successivement été examinées.

1. Propriétés physiques du matériau poreux modèle

1.1. Porosité

Après fabrication, le profil de la porosité en fonction de la hauteur de chaque massif poreux modèle est obtenu par gammadensimétrie. Le profil d'un massif représentatif (Figure 3.1) fait apparaître une différence de porosité entre les parties inférieure, centrale et supérieure de l'échantillon.

Ces variations peuvent s'expliquer par le processus de frittage. Les billes de verre ($d=104-128\mu\text{m}$) sont placées dans un moule réfractaire dont la partie haute reste ouverte. Par conséquent lors de la montée en température du four, le transfert de chaleur vers les billes situées dans la partie supérieure de l'échantillon est plus rapide que celui vers les billes situées au cœur du massif. Pendant le frittage, deux billes de verre

en contact l'une avec l'autre se rapprochent d'autant plus que la température extérieure est élevée. Une température plus haute entraîne alors une diminution de la porosité de l'empilement des billes. C'est donc l'inhomogénéité de la température au sein du massif pendant le frittage qui permet d'expliquer la porosité plus faible de la partie supérieure de l'échantillon.

La porosité plus faible de la partie inférieure du massif est elle due à la gravité. La partie basse de l'empilement de billes est soumise à

la pression des couches situées au-dessus ce qui provoque un tassement des billes plus important dans cette région et donc une plus faible porosité.

Le gradient de porosité est d'autant plus fort que la porosité finale du massif fabriqué est éloignée de celle de l'empilement de billes de verre de départ, c'est-à-dire lorsque le frittage a une durée plus longue et est effectué à des températures plus élevées. Ce gradient reste cependant relativement faible lors d'un frittage léger comme celui utilisé pour la fabrication des échantillons poreux modèles ($\Delta\phi_{\text{moy}}=4,3\%\pm 1,4$).

Un à deux échantillons de 4 à 5cm de hauteur ($d\sim 5\text{cm}$) sont découpés dans chaque massif de billes de verre de manière à avoir des échantillons les plus similaires possibles les uns par rapport aux autres en termes de porosité. Les échantillons sont ensuite orientés pour toutes les expériences de telle sorte que le

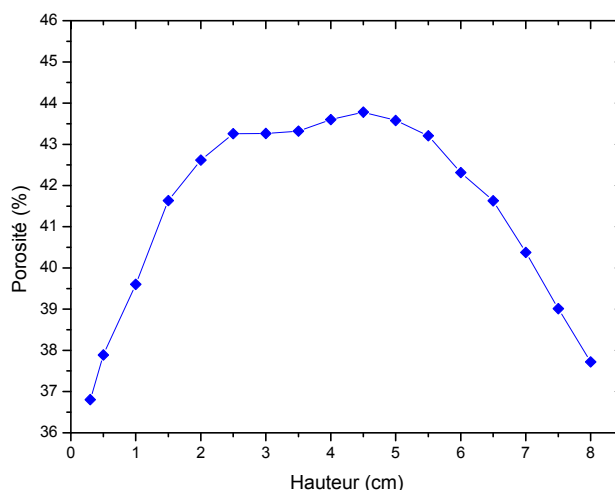


Figure 3.1. Porosité mesurée par gammadensimétrie en fonction de la hauteur pour le massif de billes de verre fritté T4.

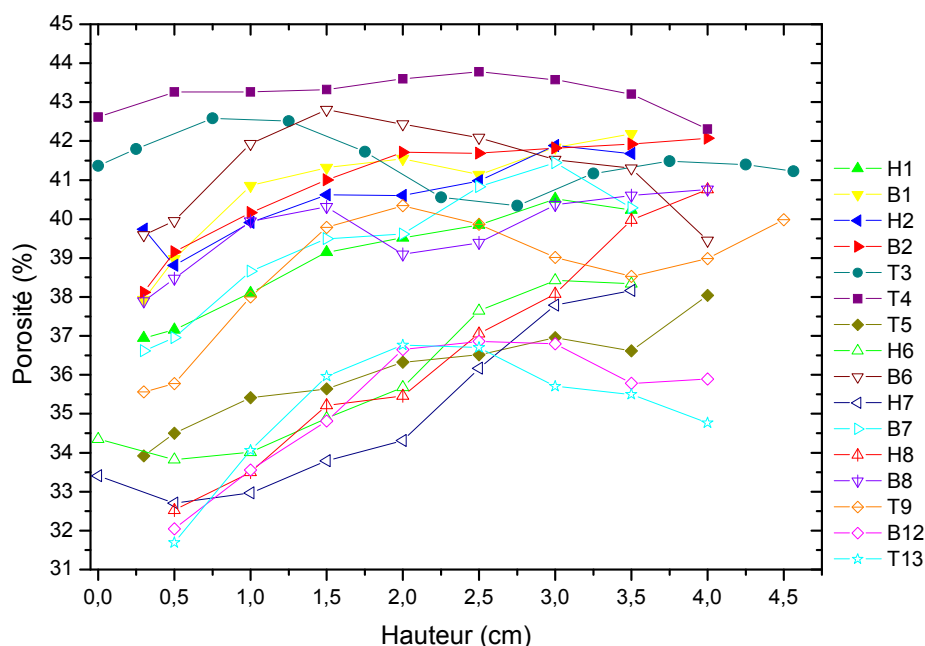


Figure 3.2. Porosité totale en fonction de la hauteur des échantillons poreux modèles utilisés dans les expériences, mesurée par gammadensimétrie. Les échantillons provenant d'un même massif T_n portent le même numéro n et se distinguent par la lettre, H pour haut et B pour bas. Si un seul échantillon est découpé dans un massif, celui-ci conserve la lettre T.

gradient de porosité soit, autant que possible, croissant du bas (hauteur=0cm) vers le haut (Figure 3.2). Le tableau 3.1 résume les caractéristiques de porosité de 18 des échantillons fabriqués pour cette recherche.

Le premier échantillon F0 ($h=3,993\text{cm}$, $d=4,970\text{cm}$), utilisé lors de l'étude du séchage des échantillons poreux modèles, est absent de ce tableau car sa porosité n'a pas été mesurée par gammadensimétrie avant son utilisation. L'existence d'un gradient vertical de porosité n'avait en effet pas été suspectée au début de l'étude. Par conséquent, il est possible que cet échantillon ait été utilisé avec une orientation du gradient de porosité décroissante du bas vers le haut.

Enfin, uniquement pour l'étude de la distribution du chlorure de sodium dans les échantillons en fin de séchage (chapitre 3, sections 3.1 et 3.2), des données concernant onze autres échantillons (V1-V6 et NV1-NV5) provenant du travail effectué par Clément LeGoff pendant son stage de DEA ont été utilisées [LeGo05]. Aucune donnée concernant la porosité de ces échantillons n'est malheureusement disponible.

La porosité totale moyenne des échantillons présentés dans le tableau 3.1 est de $38,2\%\pm 2,8$ ce qui la situe dans l'extrémité haute de la gamme de porosité des pierres de construction, qui varie typiquement de 0,5% pour certains granites et marbres à environ 30% pour certains calcaires et grès [Wink72, Robe82, Wink94].

<i>Echantillon</i>	<i>Porosité minimum [%]</i>	<i>Porosité maximum [%]</i>	<i>Ecart de porosité [%]</i>	<i>Porosité moyenne [%]</i>	<i>Hauteur moyenne [cm]</i>
H1	36,9	40,5	3,6	39,0	4,08
B1	37,9	42,2	4,3	40,9	4,26
H2	38,8	41,9	3,1	40,6	4,31
B2	38,1	42,1	4	40,9	4,52
T3	40,3	42,6	2,3	41,5	4,56
T4	41,6	43,8	2,2	43,3	4,15
T5	33,9	30,0	3,9	36,1	4,48
H6	33,8	39,4	5,6	35,6	3,98
B6	39,4	42,8	3,4	41,2	4,48
H7	32,7	38,2	5,5	34,6	3,96
B7	36,6	41,4	4,8	39,3	3,45
H8	32,5	40,8	8,3	35,7	4,12
B8	37,9	40,8	2,9	39,7	4,03
T9	35,6	40,3	4,7	38,9	5,33
T10	31,6	37,1	5,5	34,9	9,01
T11	32,4	36,5	4,1	35,1	9,23
B12	32,0	36,9	4,9	35,1	4,11
T13	31,7	36,8	5,1	34,9	4,54

Tableau 3.1. Caractéristiques de porosité de 18 échantillons utilisés pour les expériences d'après les mesures par gammadensimétrie.

La distribution de la taille des pores du matériau poreux modèle est fortement unimodale (Figure 3.3). La figure 3.3 met aussi en évidence d'une part, la plus faible porosité totale de la partie inférieure de l'échantillon, le volume poreux de la partie basse (mesuré par intégration) étant environ 40% inférieur à celui de la partie haute. D'autre part, cette porosité totale plus faible s'accompagne d'une diminution de la taille des pores entre la partie haute ($d_{\text{moy}}=36\mu\text{m}$) et la partie basse ($d_{\text{moy}}=28\mu\text{m}$) de l'échantillon.

Ces valeurs expérimentales confirment bien le rapport théorique entre le diamètre des billes utilisées (d_b) et le diamètre des pores du matériau fritté (d_p), $d_p \approx d_b/3$.

Une des caractéristiques du matériau poreux modèle est la dominance des très larges pores. Les pores de diamètre d'entrée inférieur à $5\mu\text{m}$ représentent ainsi moins de 1% du volume poreux total (intégration des courbes de porosimétrie). D'après la classification de Nieminen et Uusinoka, les pores de diamètre inférieur à $5\mu\text{m}$ sont les pores capillaires ($0,1\mu\text{m} < d < 5\mu\text{m}$) et les pores où la condensation capillaire peut avoir lieu ($d < 0,1\mu\text{m}$) [Niem90].

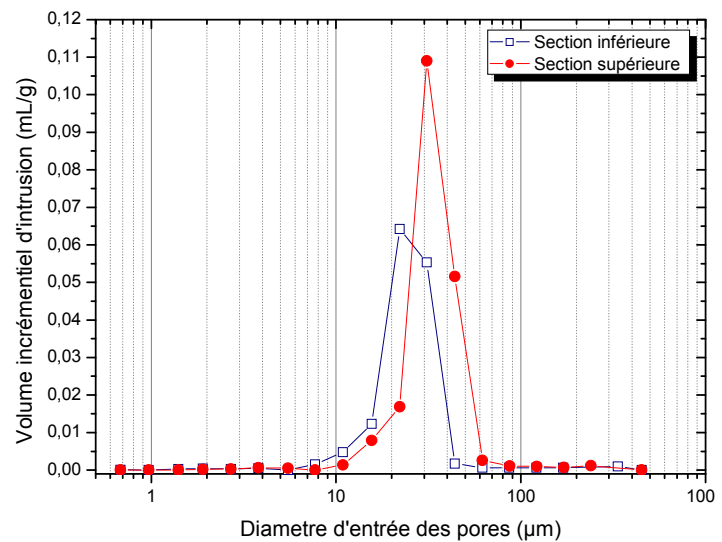


Figure 3.3. Distribution du diamètre d'entrée des pores obtenue par porosimétrie à intrusion de mercure pour les sections supérieure et inférieure d'un échantillon poreux modèle représentatif. L'échantillon a été fabriqué par frittage à 650°C pendant 120 minutes de billes de verre de diamètre $104\text{--}128\mu\text{m}$ [Mesi05].

1.2. Autres propriétés physiques

Quatre échantillons (T10, T11, T12, T13) ont été caractérisés de façon plus approfondie pour obtenir une valeur moyenne des caractéristiques du matériau poreux modèle, en particulier celles liées au transport de l'eau liquide (Tableau 3.2). Les détails expérimentaux peuvent être trouvés au chapitre 2, sections 2.1 et 2.2.

	T10	T11	T12	T13	Moyenne \pm écart type
Porosité totale par gammadensimétrie (ϕ_t) [%]	34,9	35,1	35,2	34,9	35,1\pm0,1
Porosité accessible à l'eau (ϕ_o) [%]	35,8	35,7	36,4	35,7	35,9\pm0,3
Porosité libre (ϕ_{48}) [%]	32,5	32,5	33,5	32,0	32,6\pm0,6
Coefficient de saturation (S)	0,91	0,91	0,92	0,89	0,91\pm0,01
Coefficient de montée capillaire (B) [$\text{cm.h}^{-0,5}$]	60,3	59,4	72,7	67,6	65,0\pm5,5
Coefficient d'absorption capillaire (W) [$\text{kg.m}^{-2}.\text{h}^{-0,5}$]	223,8	214,7	256,6	246,6	235,4\pm16,8
Masse volumique apparente (ρ_{app}) [kg.m^{-3}]	1602	1602	1591	1604	1600\pm5
Masse volumique réelle (ρ_r) [kg.m^{-3}]	2495	2490	2502	2496	2496\pm4

Tableau 3.2. Caractéristiques physiques de quatre échantillons poreux modèles (billes de verre frittées). La faible valeur des écarts types s'explique en partie par le fait que ces quatre échantillons ont été frittés ensemble.

La porosité totale mesurée par gammadensimétrie ($\phi_{t \text{ moy}} = 35,1\% \pm 0,1$) est la somme de la porosité ouverte due aux pores connectés à l'ensemble du réseau poreux et de la porosité fermée due aux pores isolés, non connectés. La porosité accessible à l'eau ($\phi_{o \text{ moy}} = 35,9\% \pm 0,3$) ne prend en compte que la porosité ouverte, elle devrait donc être inférieure à porosité totale. Or ce n'est pas le cas pour aucun des quatre échantillons étudiés. On peut en déduire que le matériau modèle a une porosité fermée quasi-nulle, la porosité totale étant quasi-égale, aux incertitudes de mesure près, à la porosité ouverte.

Le coefficient de saturation (rapport de la porosité libre sur la porosité accessible à l'eau) du matériau poreux modèle est élevé ($S = 0,91 \pm 0,01$), ce qui signifie que quasiment tout le réseau poreux peut être saturé par l'eau dans des conditions normales (pression atmosphérique).

Les coefficients de montée capillaire (B) et d'absorption capillaire (W) du matériau poreux modèle se situent très largement en dehors des valeurs attendues pour des pierres employées comme matériaux de construction (Tableau 3.3).

<i>Matériau</i>	<i>Coefficient de montée capillaire (B)</i> <i>[cm.h^{0,5}]</i>	<i>Coefficient d'absorption capillaire (W)</i> <i>[kg.m⁻².h^{0,5}]</i>
Matériau modèle	65,0	235,4
Brique	8,4	22,2
Calcaire	1,56	3
Grès	18	21,6
Tuff	4,2	5,4
Tuff	12,6	39
Tuff	6,6	19,2
Béton cellulaire	4,2	13,2

Tableau 3.3. Coefficients de montée capillaire (B) et d'absorption capillaire (W) du matériau poreux modèle (billes de verre frittées) et d'autres matériaux de construction poreux [Vos76].

La très forte valeur de B ($B_{\text{moy}} = 65,0 \pm 5,5 \text{ cm.h}^{-0,5}$) montre que la saturation du matériau poreux modèle est atteinte très rapidement. Cela reflète le fait que la forte porosité du matériau provient en quasi-totalité de macropores de diamètre supérieur à $10 \mu\text{m}$. Le coefficient d'absorption capillaire est lui quasiment dix fois supérieur ($W_{\text{moy}} = 235,4 \pm 16,8 \text{ kg.m}^{-2}.\text{h}^{-0,5}$) aux valeurs exhibées pour les pierres naturelles les plus absorbantes.

2. Séchage d'échantillons poreux modèles

Des échantillons poreux modèles artificiellement contaminés par du sel seront utilisés dans les expériences de dessalement. Ce salage est obtenu par séchage d'échantillons préalablement imprégnés d'une solution saline. Une série d'expériences a donc été menée dans le but de maîtriser ce processus.

Les cinétiques du séchage d'échantillons imprégnés d'eau déionisée, d'une solution de chlorure de sodium ($[\text{NaCl}] \approx 1,0\text{-}1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ selon les échantillons) ou d'une solution de sulfate de sodium ($[\text{Na}_2\text{SO}_4] \approx 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$) ont été successivement étudiées. Le dispositif expérimental assure un séchage unidirectionnel dans des conditions environnementales contrôlées, avec ou sans ventilation ($0,2 \text{ m.s}^{-1}$). Les détails expérimentaux peuvent être trouvés au chapitre 2, section 2.8.

Dans une première partie, les mesures de la perte de poids des échantillons au cours du temps, qui offrent une vision globale « macroscopique » du phénomène de séchage, seront examinées. Les profils et les images de la saturation en eau des échantillons pendant le séchage obtenus par imagerie par résonance magnétique (IRM) seront ensuite présentés. Dans une dernière partie, la répartition du sel cristallisé dans les échantillons en fin de séchage sera étudiée.

2.1. Cinétique d'évaporation

Un des avantages des échantillons poreux modèles est qu'ils sont suffisamment résistants à la cristallisation des sels pour qu'un même échantillon puisse être réutilisé dans plusieurs expériences. L'échantillon F0 ($\phi_{o\text{ moy}}=37\%$) a été successivement imprégné d'eau déionisée (séchage avec ventilation) puis deux fois d'une solution de chlorure de sodium (séchage avec et sans ventilation). Entre ces deux derniers séchages, l'échantillon est dessalé par immersion dans des bains d'eau déionisée successifs dont la conductivité est régulièrement mesurée. Après le séchage ventilé, l'échantillon F0 est découpé en tranches horizontales afin de quantifier le NaCl cristallisé à différentes hauteurs de l'échantillon.

Un autre échantillon (T4) a donc été utilisé pour les expériences avec la solution de Na_2SO_4 . On notera que les données concernant l'échantillon saturé d'eau déionisée séché avec ventilation (échantillon C1) proviennent d'un travail précédent [LeGo05].

Le tableau 3.4 résume les conditions de séchage et les résultats des cinq cas étudiés.

Echantillon	<i>Eau déionisée</i>		<i>NaCl</i>		<i>Na₂SO₄</i>
	F0	C1	F0	F0	T4
Conditions					
Ventilation	Non	Oui	Non	Oui	Oui
Humidité relative [%]	43,8±2,7	N/D	43,8±2,9	43,4±2,8	50,2±5,0
Température [°C]	23,7±0,6	N/D	23,2±0,7	23,2±0,6	24,5±1,5
Résultats					
Taux d'évaporation - phase I [g.h ⁻¹]	0,13	0,52*	0,10	0,59	0,49
Densité de débit d'eau phase I [g.m ⁻² .h ⁻²]	68,0	N/D	53,1	307,2	256,3
Saturation critique (S _c) [%]	4,9	9,4*	52,4	52,6	70,6
Temps critique (t _c) [h]	215,1	53,2*	118,8	24,8	21,7

Tableau 3.4. Conditions de séchage et résultats de la cinétique d'évaporation pour les échantillons saturés d'eau déionisée, d'une solution de NaCl et d'une solution de Na_2SO_4 . (*) Données [LeGo05], N/D : données non disponibles.

2.1.1. Echantillon saturé d'eau déionisée

En condition ventilé comme en condition non ventilé, la courbe de séchage d'un milieu poreux modèle saturé par de l'eau déionisée présente deux phases successives (Figure 3.4). La première phase I est caractérisée par un taux d'évaporation constant (0,13g.h⁻¹ sans flux d'air, 0,52g.h⁻¹ avec). Elle est suivie très tardivement, lorsque l'échantillon est presque sec, par une seconde phase II pendant laquelle le séchage est beaucoup plus lent.

La phase I est généralement associée avec l'existence d'un réseau liquide continu à travers tout l'échantillon [Cous00, Shah07]. L'apport d'eau liquide, transportée par capillarité à la surface libre de l'échantillon, est suffisant pour compenser la perte d'eau par évaporation. La limite entre la région sèche et la région mouillée de l'échantillon (front d'évaporation) est alors quasiment située à la surface libre de l'échantillon et ne se déplace pas. Pendant cette phase I, la saturation dans l'échantillon reste uniforme.

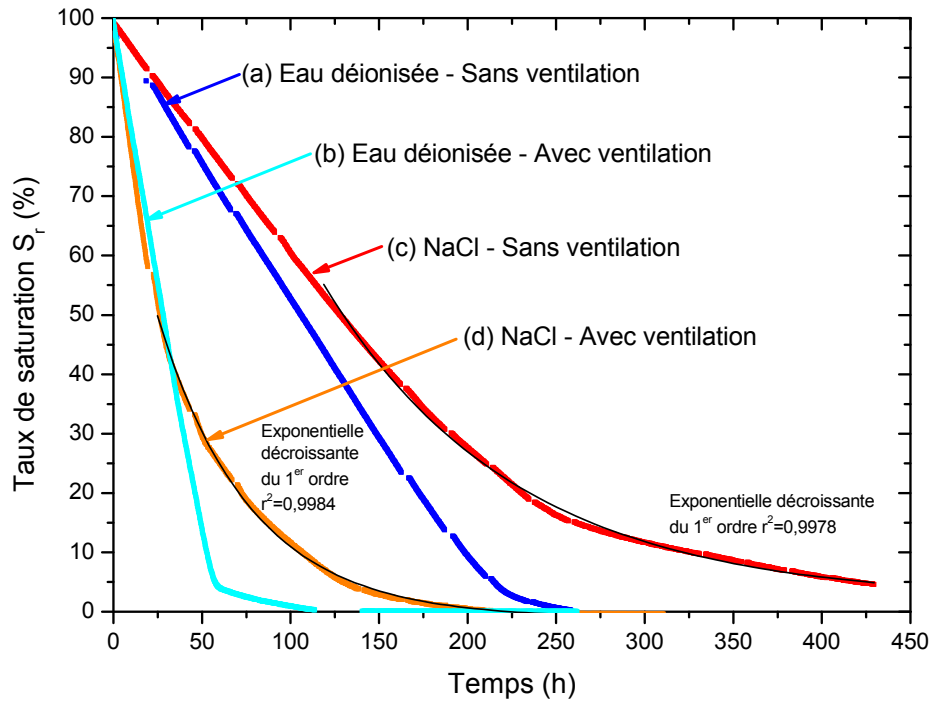


Figure 3.4. Courbes de séchage des échantillons saturés (a) échantillon F0, eau déionisée, sans ventilation ; (b) échantillon C1, eau déionisée, avec ventilation ($0,2\text{m.s}^{-1}$) [LeGo05] ; (c) échantillon F0, solution de chlorure de sodium, sans ventilation ; (d) échantillon F0, solution de chlorure de sodium, avec ventilation ($0,2\text{m.s}^{-1}$). Les interruptions des courbes correspondent aux passages des échantillons dans l'IRM.

On notera que dans les conditions de l'expérience, la hauteur h de la montée capillaire calculée par l'équation (3.1) est d'environ 32 cm, soit une hauteur très supérieure à celle des échantillons.

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r} \quad (3.1)$$

Pendant cette phase, la vitesse de séchage de l'échantillon est égale à la vitesse d'évaporation. Elle dépend donc uniquement des conditions extérieures (essentiellement de la température, de l'humidité relative et de la vitesse du flux d'air extérieur) et non pas de la vitesse de transport de l'eau à l'intérieur du matériau poreux. On peut qualifier ce régime de séchage de régime évaporatif [Cous00].

La phase II qui succède à la phase I se caractérise par un taux d'évaporation beaucoup plus faible et décroissant au cours du temps. Lorsque la vitesse d'évaporation est plus élevée que la vitesse de transport capillaire à l'intérieur du matériau, l'eau n'a plus le temps d'être transportée et de remplacer l'eau perdue par évaporation à la surface libre de l'échantillon. Il y a alors séchage progressif du matériau de la surface libre vers l'intérieur, le front d'évaporation se retire à l'intérieur du matériau poreux.

Le nouveau taux d'évaporation décroît au fur et à mesure de l'avancée du front [Cous00]. Le transport de l'eau à l'intérieur du matériau poreux non saturé limite désormais la vitesse d'évaporation, c'est-à-dire que la diffusion de la vapeur d'eau dans les pores du matériau devient le mécanisme contrôlant le séchage.

La courbe en présence de ventilation a été obtenue dans des conditions de séchage légèrement différentes [LeGo05], elle permet cependant d'illustrer la tendance générale. Le comportement au séchage de

l'échantillon saturé d'eau déionisée reste identique en présence ou en absence de ventilation. Le flux d'air augmente la vitesse de séchage pendant la phase I. La durée de la phase I (correspondant au temps critique t_c) est donc plus faible mais les phases I et II du séchage présentent les mêmes caractéristiques.

La transition entre la phase I et la phase II a également lieu dans les deux cas lorsque le taux de saturation de l'échantillon est faible (taux de saturation critique $S_c < 0,1$). La majorité de l'eau contenue dans l'échantillon poreux modèle s'évapore donc pendant la phase I pendant laquelle le séchage est contrôlé par les conditions extérieures.

2.1.2. Echantillon saturé d'une solution de chlorure de sodium

L'échantillon F0 utilisé précédemment est ensuite passé à l'étuve, saturé d'une solution de chlorure de sodium (NaCl) puis séché avec ou sans flux d'air. La concentration de la solution saline correspond à 1g d'ions chlorure (masse équivalente à 1,65g de chlorure de sodium) pour 100g d'échantillon, soit $[NaCl] \approx 1,0-1,4 \text{ mol.L}^{-1}$ selon les échantillons.

Les courbes de séchage (Figure 3.4) présentent à nouveau les deux phases I et II. Pendant la phase I, le taux d'évaporation est constant et l'évaporation est contrôlée par les conditions extérieures. Ce taux d'évaporation est plus bas ($0,10 \text{ g.h}^{-1}$ non ventilé) pour l'échantillon saturé avec la solution de NaCl que pour celui saturé d'eau déionisée ($0,13 \text{ g.h}^{-1}$ non ventilé). Cette diminution s'explique par le fait que le flux d'évaporation est proportionnel à la différence entre la pression partielle de vapeur au dessus de la surface de l'échantillon (P_v) et la pression de vapeur saturante (P_{vs}), soit :

$$\text{Flux d'évaporation} \propto \Delta P = P_{vs} - P_v = P_{vs} - \frac{P_{vsEau} \times HR\%}{100} \quad (3.2)$$

Or, la pression de vapeur saturante au dessus d'une solution de NaCl ($P_{vsNaCl} = 1,768 \text{ kPa}$ à 20°C [Lide08]) est plus faible qu'au-dessus d'une solution d'eau pure ($P_{vsEau} = 2,339 \text{ kPa}$ à 20°C). Par conséquent $\Delta P_{Eau} > \Delta P_{Sel}$, ce qui explique que le taux d'évaporation soit plus faible pour l'échantillon imprégné de la solution saline.

Quantitativement, la théorie prédit un rapport entre les taux d'évaporation de la solution saline et de l'eau égal à $P_{vsEau}/P_{vsSel} = 1,32$. Pour l'échantillon F0, le rapport calculé d'après les données expérimentales est de $0,13/0,10 = 1,3$, en accord avec la prédiction théorique.

Pendant toute la phase I, aucun sel cristallisé n'est visible à la surface de l'échantillon. Des cristaux de sel commencent à apparaître sur la surface libre de l'échantillon (efflorescence) au début de la phase II (Figure 3.5).

Pendant la phase II, le taux d'évaporation est plus faible et décroît avec le temps en présence, comme en absence de flux d'air (Figure 3.4). Dans les deux cas, une courbe exponentielle décroissante du premier ordre peut être ajustée ($r^2 = 0,9978$ non ventilé, $r^2 = 0,9984$ ventilé) à la courbe du flux d'évaporation.

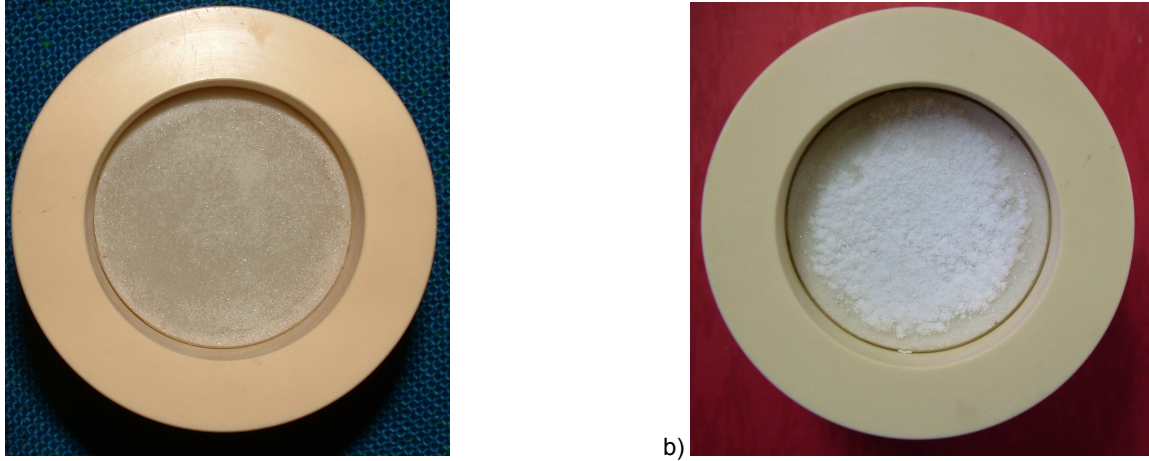


Figure 3.5. Echantillon F0 (dans le porte-échantillon) saturé d'une solution de chlorure de sodium et séché sans ventilation. Surface libre (a) en début de séchage et (b) en fin de séchage avec apparition de cristaux de sel en efflorescence.

Cette décroissance exponentielle peut s'expliquer par l'hypothèse suivante.

Le flux d'évaporation (dm/dt) est proportionnel à la surface d'évaporation (A), soit :

$$\frac{dm}{dt} = -kA \quad (3.3)$$

Or, l'apparition de cristaux de sel au début de la phase II diminue la surface d'évaporation, ce qui diminue à son tour le flux d'évaporation et donc la quantité de cristaux déposés. Ceci peut se traduire par une deuxième équation différentielle :

$$\frac{dA}{dt} = \alpha \frac{dm}{dt} \quad (3.4)$$

En combinant (3.3) et (3.4) on obtient

$$\frac{\partial^2 m}{\partial t^2} = -k\alpha \frac{dm}{dt} \quad (3.5)$$

$$\text{équation dont la solution est de forme exponentielle : } m = m_0 e^{-kat} \quad (3.6)$$

L'échantillon saturé avec la solution de NaCl séché en condition ventilé a le même comportement qu'en condition non ventilé. La ventilation n'influence donc pas le processus de séchage mais seulement sa cinétique. Le flux d'air augmente le taux d'évaporation pendant la phase I par un facteur six environ ($0,59\text{g.h}^{-1}$ ventilé, $0,10\text{g.h}^{-1}$ non ventilé). La saturation critique à laquelle la transition entre les phases I et II a lieu est nettement plus élevée ($S_c \approx 0,52$) pour l'échantillon saturé avec la solution de NaCl que pour celui saturé d'eau ($S_c < 0,1$). Elle semble cependant indépendante du régime de ventilation alors que la théorie du séchage prédit une saturation de transition plus élevée en condition ventilé.

La morphologie des cristaux de sel qui se forment à la surface de l'échantillon est différente en présence et en absence de flux d'air (Figure 3.6). En condition non ventilé, les cristaux de NaCl sont plus compacts, adhèrent fortement au matériau poreux et ne couvrent pas la surface de manière continue. En condition ventilé, les cristaux, plus fibreux, forment une croûte continue, moins adhérente au matériau.

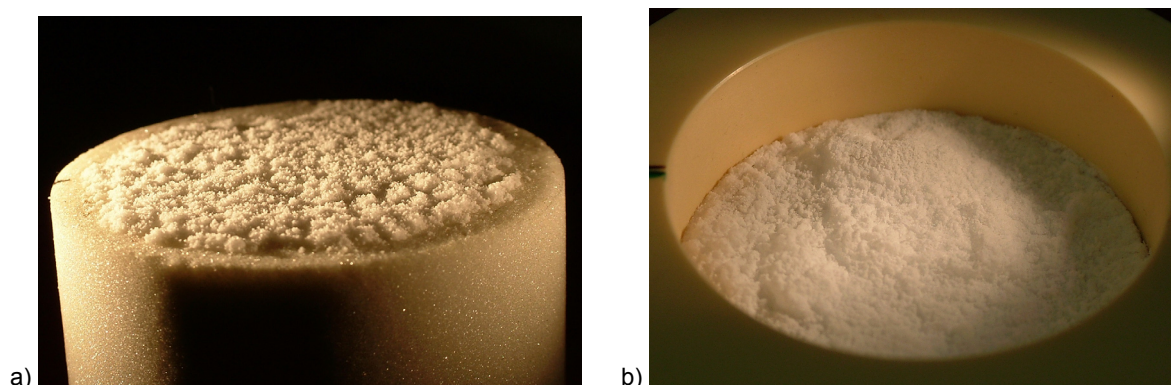


Figure 3.6. Face supérieure en fin de séchage de l'échantillon F0 saturé d'une solution de NaCl montrant le sel cristallisé en efflorescence (a) condition non ventilé (après le retrait du porte-échantillon) et (b) condition ventilé (matériau poreux encore dans le porte-échantillon).

On notera également qu'en condition non ventilé, les cristaux de sel ne se forment pas sur toute la surface de l'échantillon (Figures 3.5b et 3.6a), il existe en effet une couronne d'exclusion en périphérie. Il est possible que ce phénomène soit dû au positionnement de l'échantillon en profondeur à l'intérieur du porte-échantillon. Ceci entraîne peut-être, en l'absence de flux d'air, des conditions de séchage différentes entre la zone de la surface de l'échantillon située près des parois du porte-échantillon et la zone centrale.

Un certain nombre de facteurs externes au sel (température, humidité relative, pression, vitesse d'évaporation, degré de sursaturation, présence d'impuretés, etc.) influencent la morphologie de cristallisation (voir chapitre 1, section 1.1.2). Des expériences d'évaporation de gouttes de solution saline examinées sous microscope ont montré qu'une évaporation lente promeut la formation de plus gros cristaux alors que des petits cristaux sont formés lorsque l'évaporation est plus rapide [Shah08].

En s'appuyant sur les observations macroscopiques et microscopiques (microscope électronique à balayage environnemental) des formes cristallines des sels, Arnold et ses collaborateurs ont conclu que le facteur extérieur le plus important pour expliquer la morphologie des cristaux est l'humidité du substrat poreux, c'est-à-dire la configuration du film de solution saline à partir duquel croissent les cristaux [Arno85a&b, Zehn88, Zehn89, Arno90, Arno91]. En condition non ventilé, la solution saline à la surface recouvre juste les cristaux et une croûte granulaire de petits cristaux isométriques croît. En condition ventilé, comme il sera mis en évidence sur les profils IRM dans une section suivante, il existe une légère baisse de la teneur en eau sur une faible épaisseur près de la surface. Seulement un fin film de solution saline est donc présent à la surface ce qui promeut la croissance d'une croûte fibreuse dans l'air.

2.1.3. Echantillon saturé d'une solution de sulfate de sodium

Un autre échantillon (T4) est saturé d'une solution de sulfate de sodium (Na_2SO_4) et séché avec ventilation. La concentration de la solution saline correspond à 1g d'ions sulfate (masse équivalente à 1,48g de sulfate de sodium) pour 100g d'échantillon, soit $[\text{Na}_2\text{SO}_4] \approx 0,40 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les courbes de séchage en condition ventilé des échantillons saturés d'eau déionisée, d'une solution de chlorure de sodium ou d'une solution de sulfate de sodium sont présentés sur la figure 3.7.

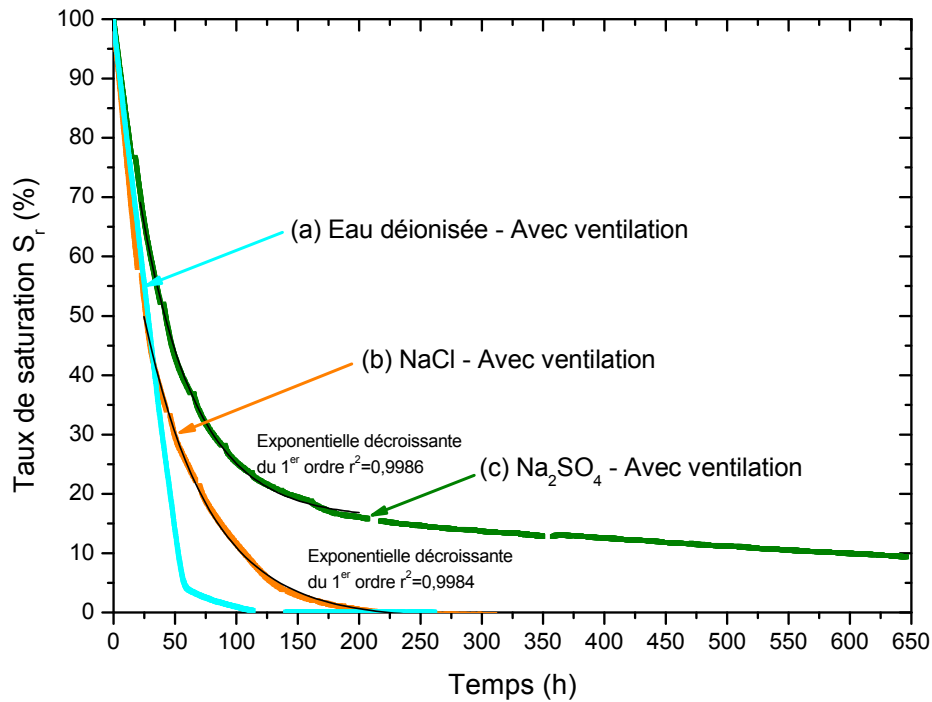


Figure 3.7. Courbes de séchage des échantillons séchés avec ventilation ($0,2\text{m.s}^{-1}$) (a) échantillon C1, saturé d'eau déionisée [LeGo05] ; (b) échantillon F0, saturé d'une solution de chlorure de sodium (c) échantillon T4, saturé d'une solution de sulfate de sodium. Les interruptions des courbes correspondent aux passages des échantillons dans l'IRM.

Le séchage de l'échantillon saturé avec une solution de Na_2SO_4 débute, comme précédemment, par une phase I à taux d'évaporation constant pendant laquelle l'évaporation est contrôlée par les conditions extérieures. Le taux d'évaporation pendant cette phase est plus faible avec la solution de Na_2SO_4 ($0,49\text{g.h}^{-1}$) qu'avec celle de NaCl ($0,59\text{g.h}^{-1}$), alors que la pression partielle de vapeur au-dessus d'une solution saturée de Na_2SO_4 ($P_{\text{vsNa}_2\text{SO}_4} = 2,17\text{kPa}$ à 20°C) est plus élevée qu'au-dessus d'une solution de NaCl ($P_{\text{vsNaCl}} = 1,77\text{kPa}$ à 20°C [Lide08]).

Ceci peut s'expliquer par la différence d'humidité relative (due à l'absence de régulation automatique) pendant la conduite de ces deux expériences. Le séchage de l'échantillon saturé avec la solution de NaCl a en effet eu lieu à une humidité relative plus faible ($43,4\% \pm 2,8$) que celui saturé avec la solution de Na_2SO_4 ($50,2\% \pm 5,0$).

La transition entre la phase I et la phase II a lieu pour une saturation critique sensiblement plus élevée ($S_c = 0,71$) que pour la solution de NaCl ($S_c = 0,53$). Plus des trois-quarts de l'eau initiale est donc encore contenue dans l'échantillon au début de la phase II pendant laquelle le séchage est moins rapide. Le séchage de l'échantillon saturé avec la solution de Na_2SO_4 est donc globalement beaucoup plus lent.

Des cristaux de Na_2SO_4 apparaissent à la surface de l'échantillon au début de la phase II en quantité plus faible (59% du sel cristallise en efflorescence) et plus légèrement tôt ($t_c = 21,7\text{h}$) que pour le NaCl (83% en efflorescence, $t_c = 24,8\text{h}$ - échantillon F0). Ces résultats sont en accord avec des expériences récentes qui ont montré que la cristallisation de la mirabilite (sulfate de sodium décahydraté) commence plus tôt que celle du chlorure de sodium au cours du séchage dans les mêmes conditions expérimentales [Shah08].

Une courbe exponentielle décroissante du premier ordre peut être ajustée ($r^2=0,9986$) à la phase II de la courbe de séchage de l'échantillon saturé de la solution de Na_2SO_4 . Comme précédemment avec la solution de NaCl , l'apparition des cristaux de Na_2SO_4 à la fois à la surface et au sein du matériau poreux diminue la surface d'évaporation ce qui explique ce comportement de décroissance exponentielle.

Après environ 200 heures, le séchage de l'échantillon saturé d'une solution de Na_2SO_4 entre dans une troisième phase, phase qui n'était pas présente dans les autres cas, pendant laquelle le taux d'évaporation redevient quasi-constant et extrêmement faible ($0,004\text{g.h}^{-1}$). Après 640h, l'échantillon contient encore 9,5% de l'eau initialement introduite. Ce comportement peut s'expliquer par l'existence de formes cristallines hydratées du sulfate de sodium, formes qui n'existent pas dans le cas du chlorure de sodium.

A une température inférieure à 32°C , Na_2SO_4 peut exister sous deux formes cristallines stables, une forme décahydratée (mirabilite) aux humidités relatives plus élevées et une forme anhydre (thénardite) aux humidités relatives plus basses. L'évaporation d'une solution de sulfate de sodium provoque la cristallisation de la mirabilite qui se déshydrate ensuite en thénardite au cours de cette troisième phase.

La solution saline d'imprégnation est préparée à partir de thénardite. La masse de thénardite introduite dans l'échantillon est $m_{\text{thénardite}}=1,767\text{g}$. Si on fait l'hypothèse que tout le sulfate de sodium cristallise d'abord en mirabilite, on peut calculer la masse d'eau incorporée aux cristaux de sel décahydraté :

$$m_{\text{eau}} = \frac{10 \times M_{\text{eau}}}{M_{\text{thénardite}}} m_{\text{thénardite}} = \frac{180}{142} \times 1,767 = 2,240\text{g} \quad (3.7)$$

Cette masse d'eau correspond à 7,2% de l'eau introduite dans l'échantillon poreux. Lorsque le sulfate de sodium cristallise en mirabilite, l'eau résiduelle présente dans l'échantillon correspond donc à la somme de l'eau libre et de l'eau faisant structurellement partie de la mirabilite (sulfate de sodium décahydraté). En prenant en compte ce fait, après 640h de séchage, l'échantillon ne contient en réalité que 2,3% d'eau libre.

2.1.4. Nombre de Peclet

Les courbes de perte de poids en fonction du temps permettent une analyse macroscopique du phénomène de séchage. Avant d'aborder dans le détail dans la section suivante l'analyse des profils de saturation pendant le séchage obtenus par IRM, il est intéressant de porter un autre éclairage macroscopique de séchage par l'intermédiaire du nombre de Peclet (Pe).

Le nombre de Peclet (Pe) est un nombre sans dimension qui représente le rapport entre le transport par advection et le transport par diffusion des ions au sein du liquide au cours du séchage des échantillons [Pel02, Huin02]. Les profils IRM de la concentration des ions au cours du séchage n'étant pas disponibles, ce sont les profils IRM de teneur en eau qui ont été utilisés pour approximer la vitesse de transport des ions par advection.

$$Pe = \frac{|U| \times L}{D} \quad (3.8)$$

U : vitesse de l'eau [m.s⁻¹]

L : longueur de l'échantillon [m]

D : diffusivité de l'ion [m².s⁻¹] ($D_{Na^+}=10^{-9}$ m².s⁻¹)

Si $Pe \gg 1$, l'advection est le phénomène dominant du transport des ions, au contraire, lorsque $Pe \ll 1$, la diffusion prédomine sur l'advection.

Or
$$U = \frac{dV}{dt} \frac{1}{A} \quad (3.9)$$

V : volume d'eau [m³]

A : aire de la section [m²]

Et
$$V = \theta \times \pi R^2 L \Leftrightarrow \frac{dV}{dt} = \frac{d\theta}{dt} \pi R^2 L \quad (3.10)$$

θ : teneur en eau dans le matériau [sans unité]

R : rayon de la section [m]

D'où
$$U = \frac{d\theta}{dt} L \quad (3.11)$$

Soit
$$Pe = |U| \times \frac{L}{D} = \left| \frac{d\theta}{dt} L \right| \times \frac{L}{D} \quad (3.12)$$

On peut alors calculer le nombre de Peclet moyen (Pe_{moy}) sur toute la hauteur (L) de l'échantillon au temps t_n comme étant,

$$Pe_{moy} = |U_{moy}(t_n)| \times \frac{L}{D} = \left| \frac{\theta_{moy}(t_{n+1}) - \theta_{moy}(t_n)}{t_{n+1} - t_n} \right| \times \frac{L^2}{D} \quad (3.13)$$

Le nombre de Peclet moyen a été calculé pour l'ion sodium au cours du séchage pour les échantillons saturés d'une solution de chlorure ou de sulfate de sodium en condition ventilé et non ventilé (Figure 3.8). Dans tous les cas, le nombre de Peclet moyen décroît au cours du temps. Plus la teneur en eau de l'échantillon baisse, plus l'importance de l'advection diminue.

Pour l'échantillon saturé de NaCl, on remarque une différence de comportement entre le séchage avec et sans ventilation. En l'absence de ventilation, le nombre de Peclet est toujours inférieur à 1. Initialement $Pe_{moy}=0,5$, la diffusion prédomine donc légèrement sur l'advection en début du séchage, puis devient de plus en plus dominante avec le temps (après 262heures $Pe_{moy}<0,1$). A l'inverse, en présence de ventilation, le nombre de Peclet est supérieur à 1 au début du séchage, l'advection domine donc initialement, puis devient inférieur à 1 après 24h à 48h.

On retrouve un comportement identique pour l'échantillon saturé de Na₂SO₄ séché avec ventilation, une prédominance de l'advection ($Pe>1$) pendant les premières 66 heures du séchage, puis la diffusion devient plus importante que l'advection pour ($Pe<1$) après 91 heures.

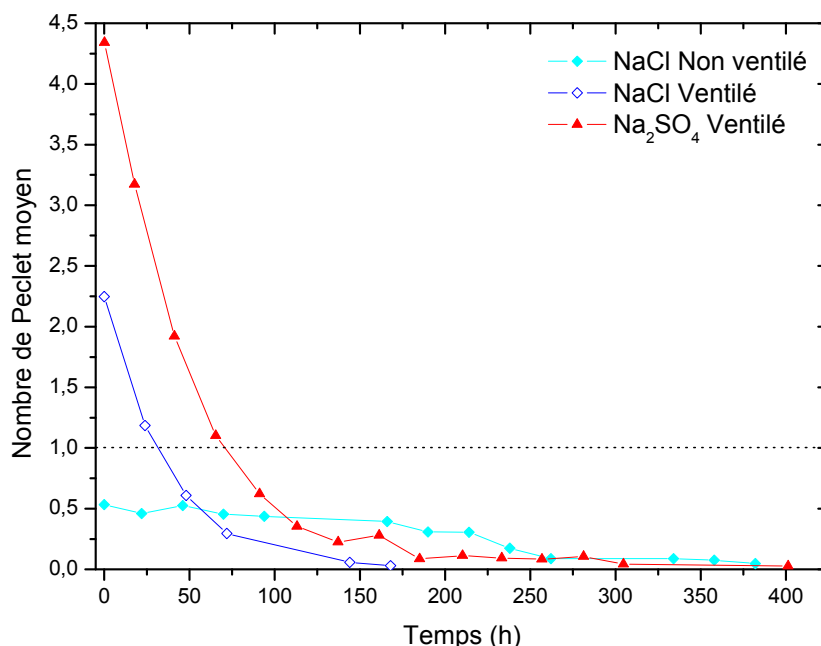


Figure 3.8. Variation du nombre de Peclet moyen au cours du séchage (a) échantillon F0, solution de chlorure de sodium, sans ventilation ; (b) échantillon F0, solution de chlorure de sodium, avec ventilation ($0,2\text{m.s}^{-1}$) ; (c) échantillon T4, solution de sulfate de sodium, avec ventilation ($0,2\text{m.s}^{-1}$). La ligne pointillée correspond à $Pe=1$.

On notera que le calcul du nombre de Peclet a été effectué ici en supposant le coefficient de diffusion effectif de l'ion (D) constant. En réalité, ce dernier diminue avec la saturation du matériau poreux [Sgha06, Sgha07]. Cette approximation conduit à une sous-estimation du nombre de Peclet effectif.

Comme on le verra dans la dernière section de ce chapitre, la prédominance de l'un ou l'autre des mécanismes de transport des ions va influencer la localisation de la cristallisation du sel. En particulier la quantité de sel qui cristallise à la surface du matériau par rapport à celle qui cristallise en son sein.

2.2. Profils de saturation et images par IRM

La mesure de la perte de poids d'échantillons saturés d'une solution permet d'obtenir une vue globale de la cinétique de l'évaporation, mais elle ne fournit aucune information spatiale sur le transport du liquide à l'intérieur du matériau poreux. L'imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM) est une technique beaucoup plus lourde à mettre en œuvre et nécessitant un équipement spécialisé, mais elle permet d'obtenir des informations sur la distribution de l'eau dans un échantillon au cours du séchage en deux dimensions (profils de saturation) et en trois dimensions (images).

Pendant leur séchage sur balance, les échantillons sont régulièrement retirés de leur environnement contrôlé et placés dans un imageur à résonance magnétique. Un profil (durée d'acquisition 4min22s) et une image (durée d'acquisition 2h17min8s) de la distribution en eau sont alors pris l'un à la suite de l'autre. Des détails additionnels sur l'IRM peuvent être trouvés chapitre 2, section 2.3.

2.2.1. Echantillon saturé d'eau déionisée

La figure 3.9 présente les profils de saturation IRM dans l'échantillon F0 saturé d'eau déionisée au cours du séchage sans ventilation. L'essentiel des profils correspond à la phase I du séchage ($t_c=215,1h$), seuls les deux derniers profils correspondent à la phase II du séchage.

De façon générale, les profils montrent comme attendu l'absence d'un front de séchage séparant une zone humide et une zone sèche pendant la phase I. La désaturation de l'échantillon est globalement homogène sur toute sa hauteur au cours du temps et cela jusqu'à une teneur en eau très faible. Cette phase à taux d'évaporation constant est associée à l'existence d'un film d'eau continu permettant le transport de l'eau par capillarité jusqu'à la surface libre de l'échantillon où elle s'évapore [Cou00, Shah07].

On peut cependant remarquer que les quatre premiers profils ne sont pas complètement horizontaux. Les variations observées dans la teneur en eau à différentes hauteurs de l'échantillon sont conservées au cours du temps, montrant qu'elles reflètent des hétérogénéités microstructurales dans le réseau poreux (légères variations locales du rayon des pores ou de la porosité). Pendant le reste de la phase I du séchage (les premières 215 heures), les profils de saturation montrent une perte graduelle d'eau sur la totalité de la hauteur de l'échantillon, les profils à 163,2h, 187,8h et 210,5h étant parallèles les uns aux autres.

De manière plus fine, on peut noter qu'initialement la perte d'eau ne s'effectue pas de manière uniforme sur toute la hauteur de l'échantillon. Au cours des premières 19 heures du séchage, la teneur en eau diminue seulement dans le centimètre inférieur de l'échantillon. Après 43 heures cette perte d'eau s'est

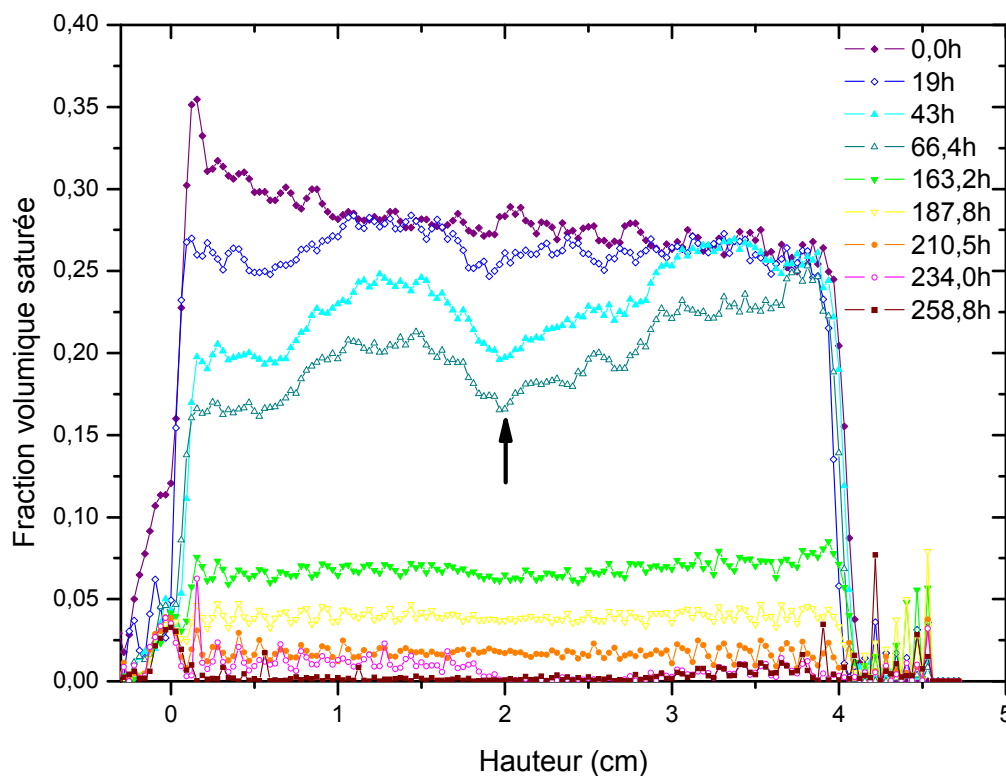


Figure 3.9. Profils IRM de la teneur en eau en fonction de la hauteur pour l'échantillon F0 saturé d'eau déionisée au cours du séchage sans ventilation. La base de l'échantillon est située à la hauteur 0cm, la surface d'évaporation est donc située à l'extrémité droite des profils. La flèche souligne une zone d'hétérogénéité dans la microstructure de l'échantillon.

étendue aux trois centimètres inférieurs. Il faut attendre plus de 66 heures pour que la teneur en eau diminue sur toute la hauteur de l'échantillon. Durant ces premiers jours, l'échantillon sèche donc du bas vers le haut. Ceci suggère que les pores sont en moyenne plus grands dans le bas de l'échantillon. Il semble donc que le gradient de porosité de l'échantillon F0, qui n'avait pas été caractérisé par gammadensimétrie avant les expériences, ait été décroissant du bas vers le haut, contrairement à celui de tous les autres échantillons.

La distribution de la teneur en eau dans des sections horizontales de l'échantillon peut être visualisée sur les images IRM (Figure 3.10). La perte progressive d'eau sur la totalité de l'échantillon est également visible sur ces images. Les hétérogénéités microstructurales de l'échantillon observées sur les premiers profils se retrouvent sur les images. Par exemple, à 2cm de hauteur (indiqué par une flèche) après 66,4 heures de séchage, l'échantillon possède deux zones moins saturées (en gris plus foncé sur les images) qui correspondent à une teneur en eau plus faible à cette hauteur.

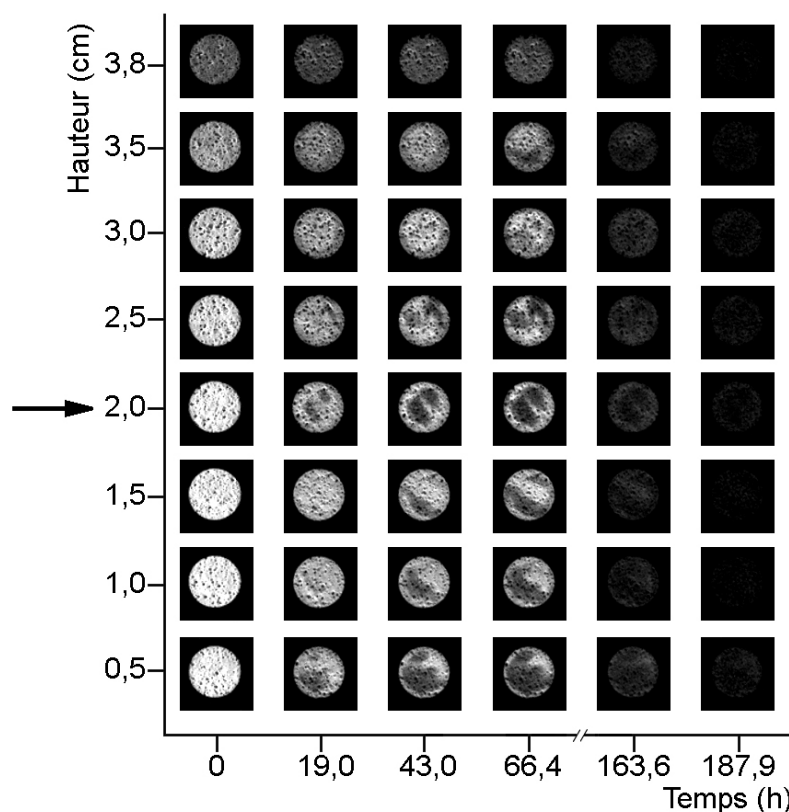


Figure 3.10. Distribution spatiale de l'eau à différentes hauteurs de l'échantillon F0 saturé d'eau déionisée au cours du séchage sans ventilation. Le gradient de gris reflète la teneur en eau de l'échantillon, de blanc, teneur la plus élevée à noir, la plus basse. La flèche souligne une zone d'hétérogénéité dans la microstructure de l'échantillon.

La phase II du séchage commence lorsque l'échantillon contient moins de 5% de l'eau initialement présente. Cela correspond à une fraction volumique saturée d'environ 0,018. Le signal IRM devient alors du même ordre de grandeur que le bruit. La résolution spatiale des profils IRM de teneur en eau ne permet alors pas d'observer les caractéristiques de la phase II, en particulier le retrait du front d'évaporation à l'intérieur de l'échantillon poreux. De la même manière, il n'y a pas suffisamment d'eau restante à l'intérieur de l'échantillon pour que celle-ci soit visible sur les images IRM.

2.2.2. Echantillon saturé d'une solution de chlorure de sodium

Comparaison entre l'échantillon saturé d'eau et d'une solution de NaCl en condition non ventilé

Le même échantillon F0 utilisé précédemment a ensuite été imprégné d'une solution de chlorure de sodium. Les profils IRM de saturation ont été obtenus en condition non ventilé (Figure 3.11).

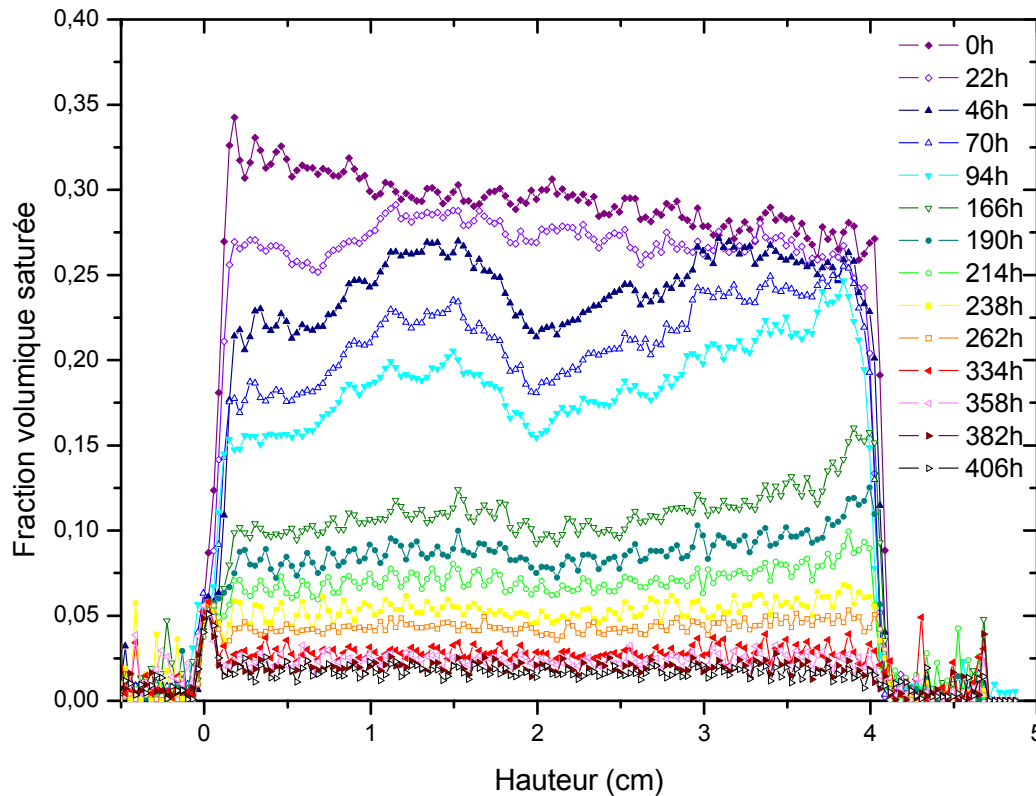


Figure 3.11. Profils IRM de la teneur en eau en fonction de la hauteur pour l'échantillon F0 saturé d'une solution de chlorure de sodium au cours du séchage sans ventilation. La base de l'échantillon est située à la hauteur 0cm, la surface d'évaporation est donc située à l'extrémité droite des profils.

Certains de ces profils sont comparés à ceux obtenus lors de la saturation avec de l'eau déionisée (Figure 3.12) pour deux temps de séchage voisins, après environ 45h de séchage (début de la phase I) et environ 235h (phase II).

Les profils à ~45h montrent, comme les courbes de perte de poids auparavant, que le séchage de l'échantillon saturé de chlorure de sodium est plus lent que celui saturé d'eau pendant la phase I. Après un peu moins de deux jours de séchage, la teneur en eau dans l'échantillon saturé d'eau est ainsi 5,4% plus faible que dans celui saturé de la solution saline.

La comparaison entre les profils eau et NaCl pour des teneurs en eau voisines montre une forte similitude (Figure 3.13) soulignant que les mouvements de l'eau à travers un même échantillon poreux empruntent les mêmes chemins pour les deux solutions. Ceci est cohérent avec les observations sur micromodèles [Sgha06].

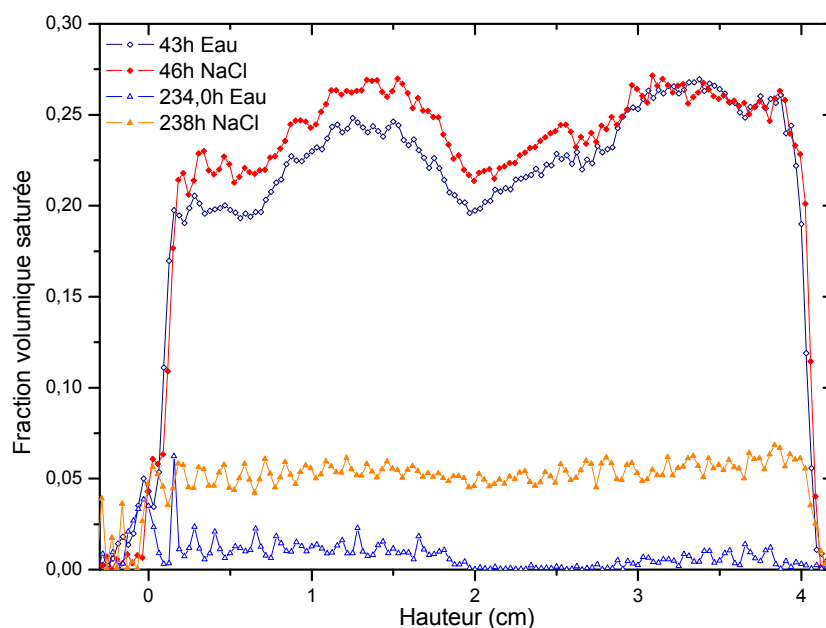


Figure 3.12. Comparaison des profils IRM de l'échantillon F0 séché sans ventilation saturé d'eau déionisée et d'une solution de chlorure de sodium pour deux temps de séchage voisins, après environ 45h et après environ 235h de séchage.

Pour une fraction volumique saturée d'environ 0,07, l'échantillon saturé de la solution de NaCl est déjà dans la phase II du séchage ($t=214h > t_c=118,8h$) et le sel a déjà commencé à cristalliser à la surface de l'échantillon. La similarité entre les profils eau et NaCl montre également que les cristaux de sel ne bloquent pas les pores car le transport de la solution à travers le milieu poreux n'est pas modifié.

Avec ou sans chlorure de sodium, aucun front de séchage ne peut être distingué sur les profils de teneur en eau pendant la phase I du séchage comme attendu. Le sel n'influence pas le processus physique de transport capillaire pendant cette phase qui reste le même quelque soit la solution d'imprégnation. Seul le taux d'évaporation diminue ce qui augmente la durée de séchage de l'échantillon.

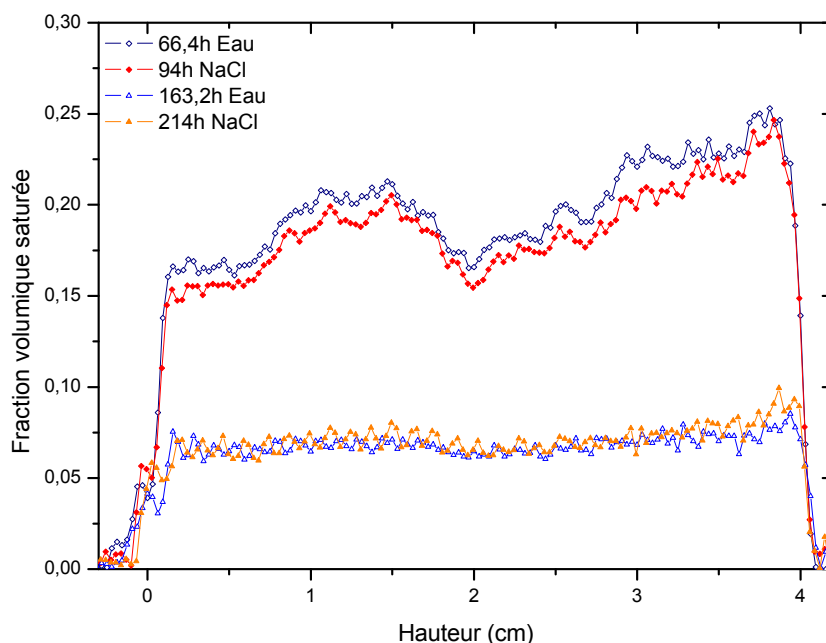


Figure 3.13. Comparaison des profils IRM de l'échantillon F0 séché sans ventilation saturé d'eau déionisée et d'une solution de chlorure de sodium pour deux teneurs en eau voisines.

Quelque soit la solution d'imprégnation, les mêmes hétérogénéités de microstructure de l'échantillon sont visibles sur les profils. Elles se reflètent par une teneur en eau non homogène en tout point de la hauteur pour des fractions volumiques saturées supérieures à 0,1. La teneur en eau ensuite devient identique sur toute la hauteur de l'échantillon pour des fractions volumiques saturées inférieures à 0,1.

Comparaison du séchage avec et sans ventilation d'un échantillon saturé d'une solution de NaCl

Après un dessalement, l'échantillon F0 imprégné d'une solution de NaCl est séché en condition ventilé et les profils IRM au cours du séchage sont enregistrés (Figure 3.14).

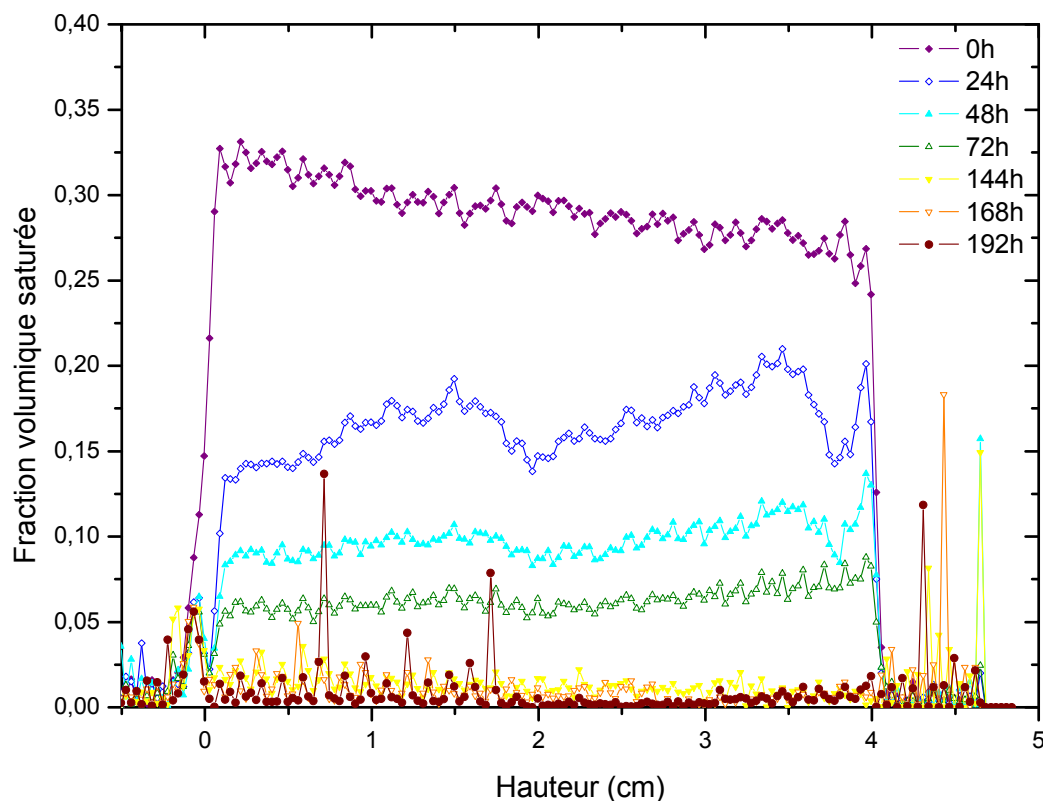


Figure 3.14. Profils IRM de la teneur en eau en fonction de la hauteur pour l'échantillon F0 saturé d'une solution de chlorure de sodium au cours du séchage avec ventilation ($0,2\text{m.s}^{-2}$). La base de l'échantillon est située à la hauteur 0cm, la surface d'évaporation est donc située à l'extrémité droite des profils.

En dehors de la différence entre les vitesses de séchage, les profils de l'échantillon imprégné de NaCl, séché avec et sans ventilation, apparaissent de premier abord globalement similaires (Figures 3.11 et 3.14). On retrouve en particulier les mêmes hétérogénéités microstructurales de l'échantillon, la section centrale de l'échantillon ayant une teneur en eau plus faible que le reste de l'échantillon en début de séchage.

Cependant, lorsque l'on compare les profils de saturation en début de séchage pour une même teneur en eau (environ 15-20%) (Figure 3.15), on remarque que la teneur en eau du demi-centimètre supérieur de l'échantillon ventilé est nettement plus faible ($\theta \approx 0,14$) que celle de l'échantillon non ventilé ($\theta \approx 0,24$).

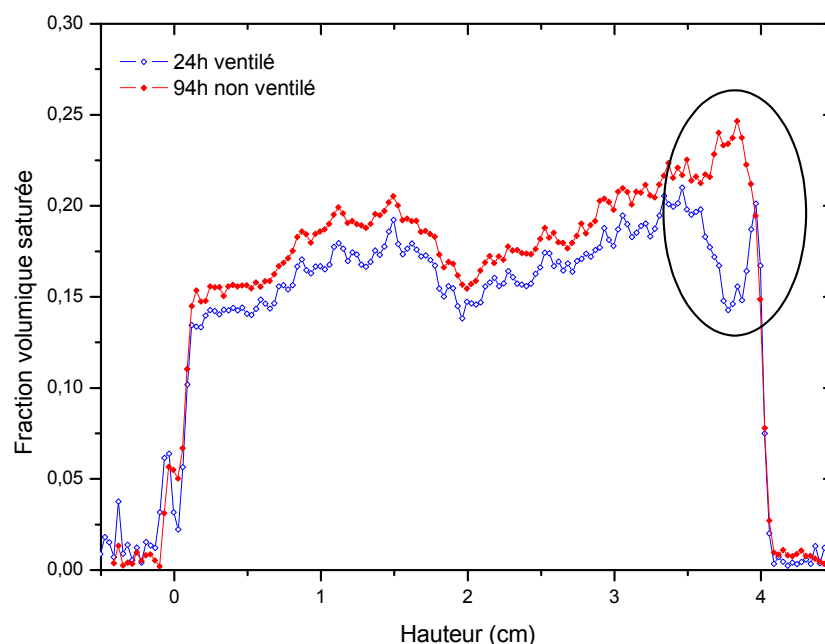


Figure 3.15. Comparaison des profils IRM de l'échantillon F0 saturé d'une solution de chlorure de sodium séché avec et sans ventilation pour deux teneurs en eau voisines ($\theta=15-20\%$).

Le profil de l'échantillon ventilé est obtenu après 24h, une durée très proche du temps critique de transition entre les phases I et II du séchage pour cette situation ($t_c=24,8h$). C'est donc l'entrée du front sec dans le poreux qui est visible sur le profil.

Cette situation correspond au régime dit capillaire de séchage [Cous00]. Au début du séchage (régime évaporatif), le transport du liquide vers la surface libre de l'échantillon est suffisant pour compenser la perte d'eau par évaporation. La limite entre les régions sèches et humides du matériau est située au niveau de la surface libre. Lorsque le taux d'évaporation devient plus élevé que la vitesse capillaire critique, le liquide n'a plus le temps remplacer celui perdu par évaporation et une région sèche se développe vers l'intérieur du matériau. Le nouveau taux d'évaporation décroît au fur et à mesure que le front sec avance jusqu'à qu'il devienne égal à la vitesse de transport capillaire à une certaine distance (généralement faible par rapport à la hauteur de l'échantillon) de la surface libre de l'échantillon. A ce moment là, le front d'évaporation devient quasiment stable. Il ne progresse que très légèrement avec la diminution de la vitesse capillaire en fonction du taux de saturation du substrat. Pendant ce régime capillaire, la vitesse de séchage reste gouvernée par la vitesse capillaire critique et la limite d'évaporation se maintient à une distance proche de la surface libre de l'échantillon.

Le temps critique marque également l'apparition des premiers cristaux de sel. Il est donc important de vérifier si la différence observée entre les profils ne pourrait pas s'expliquer également par la formation de cristaux de NaCl en subsurface dans les pores de l'échantillon ventilé. A $t=94h < t_c=118,8h$, l'échantillon non ventilé est lui encore dans la phase I du séchage et les cristaux de sel ne sont pas encore apparus.

La masse de NaCl cristallisée dans les 6mm situés juste en dessous de la surface a été quantifiée en fin de séchage, $m=0,145g$. Cette masse correspond à un volume de cristaux de NaCl de $V_{NaCl}=0,067cm^3$ ($d_{NaCl}=2,165g.cm^3$).

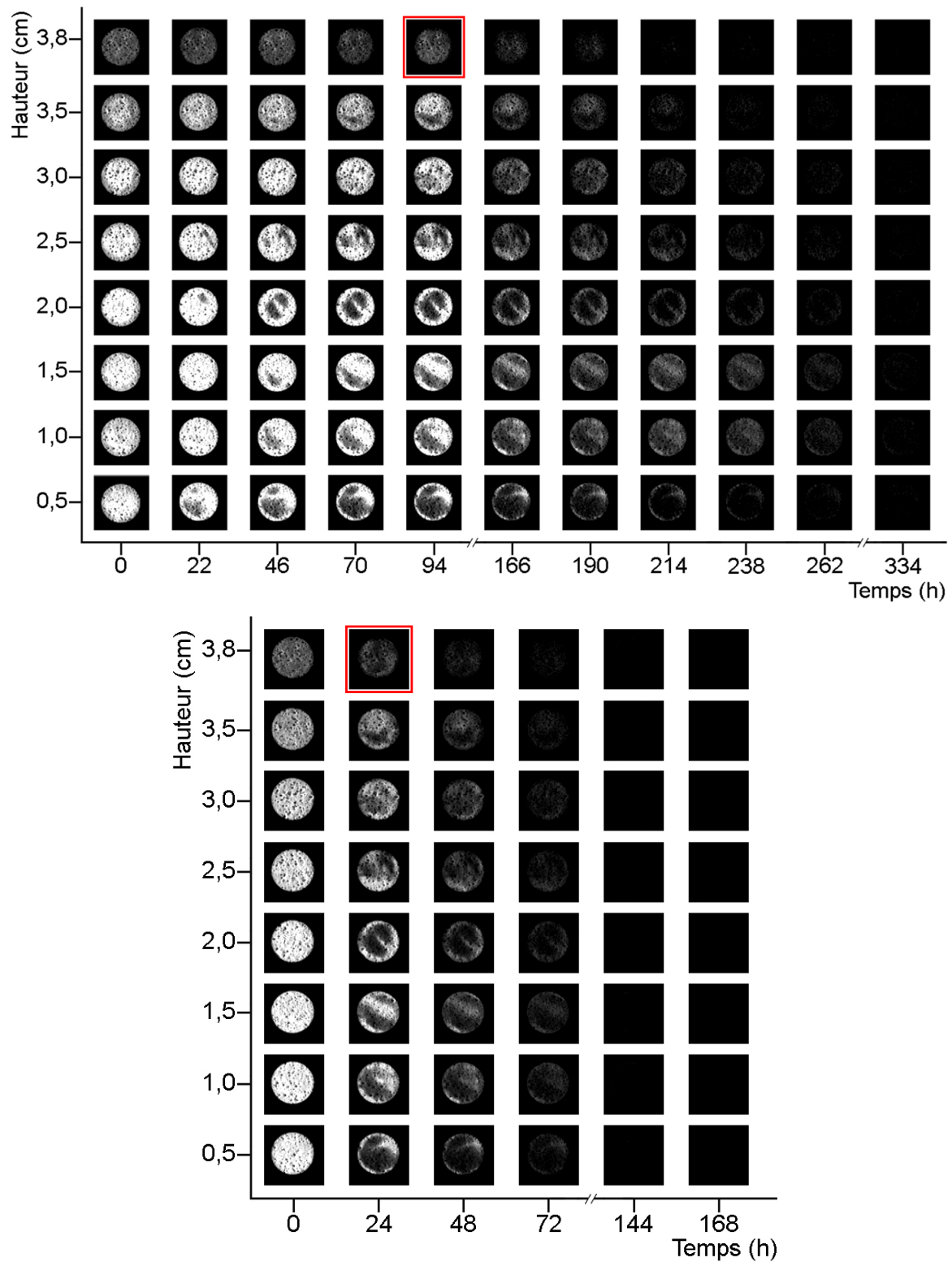


Figure 3.16. Distribution spatiale de l'eau à différentes hauteurs de l'échantillon F0 saturé d'une solution de chlorure de sodium au cours du séchage sans ventilation (graphe supérieur) et avec ventilation (graphe inférieur). Le gradient de gris reflète la teneur en eau de l'échantillon, de blanc, teneur la plus élevée à noir, la plus basse. Les sections encadrées correspondent aux temps de séchage pour lesquels une baisse de la teneur en eau dans la partie supérieure de l'échantillon a été observée sur les profils.

Or le volume apparent de la tranche de 6mm supérieure est :

$$V_{\text{apparent}}^{6\text{mm}} = h \times \pi \times r^2 = 0,6 \times \pi \times \left(4,97/2\right)^2 = 11,64\text{cm}^3$$

Le volume de NaCl cristallisé dans cette tranche ne représente donc que 0,6% du volume apparent, volume qui est insuffisant pour rendre compte des 10% de perte de la teneur en eau observés sur les profils entre l'échantillon ventilé ($\theta \approx 14$) et l'échantillon non ventilé ($\theta \approx 24$) dans les 6mm supérieurs. Les cristaux de NaCl ne peuvent donc pas à eux seuls expliquer la différence de teneur en eau observée.

Les images IRM de l'échantillon saturé d'une solution de NaCl en condition ventilé et non ventilé (Figure 3.16) confirment les observations sur la microstructure de l'échantillon faites sur les profils.

Les hétérogénéités microstructurelles se retrouvent sur toutes les images IRM que l'échantillon soit saturé d'eau ou d'une solution de chlorure de sodium, qu'il soit séché avec ou sans ventilation. Il est en revanche difficile de distinguer sur les images à 24h (ventilé) et 94h (non ventilé) à 3,8cm de hauteur (encadrées en sur la figure 3.16) la diminution de la teneur en eau qui était clairement visible sur les profils, l'échelle de niveaux de gris n'étant pas suffisamment fine.

2.2.3. Echantillon saturé d'une solution de sulfate de sodium

Un échantillon différent (T4) est saturé d'une solution de sulfate de sodium et séché en condition ventilé. Les profils IRM pendant le séchage sont enregistrés (Figure 3.17). Pour comparaison, les profils IRM du même échantillon saturé d'eau déionisé également séché en condition ventilé sont présentés sur la figure 3.18.

Quelque que soit la solution d'imprégnation, la teneur en eau dans l'échantillon au début du séchage est quasiment identique en tout point de sa hauteur, reflétant bien le profil de porosité de cet échantillon obtenu par gammadensimétrie (Figure 3.2).

Dès le deuxième profil, une différence de teneur en eau apparaît cependant à mi-hauteur entre la partie supérieure et la partie inférieure de l'échantillon. Pour l'échantillon saturé d'une solution de sulfate de sodium, après 17,8h de séchage, la teneur en eau de la partie inférieure ($\theta \approx 0,4$) contient un tiers d'eau de plus que la partie supérieure de l'échantillon ($\theta \approx 0,3$), cette différence entre le haut et le bas de l'échantillon s'atténue ensuite au cours du séchage jusqu'à devenir imperceptible après 200h.

Cette différence qui apparaît aux teneurs en eau élevées ($\theta > 0,1$) existe également lorsque l'échantillon est saturé d'eau déionisée (Figure 3.18). Elle est donc probablement due à des hétérogénéités de la microstructure de l'échantillon. Comme pour l'échantillon F0 utilisé dans les expériences précédentes, ces hétérogénéités ne sont plus perceptibles sur les profils pour des teneurs en eau faibles ($\theta < 0,1$).

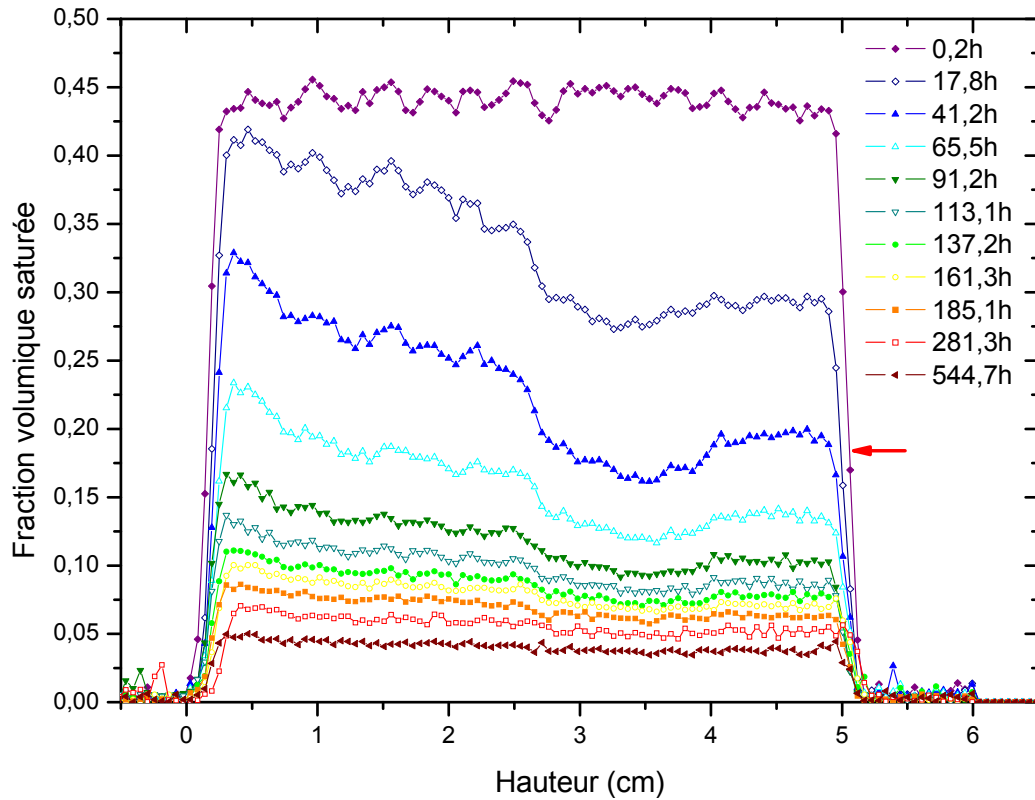


Figure 3.17. Profils IRM de la teneur en eau en fonction de la hauteur pour l'échantillon T4 saturé d'une solution de sulfate de sodium au cours du séchage avec ventilation ($0,2\text{m.s}^{-2}$). La base de l'échantillon est située à la hauteur 0cm, la surface d'évaporation est donc située à l'extrémité droite des profils. La flèche souligne la pénétration du front d'évaporation.

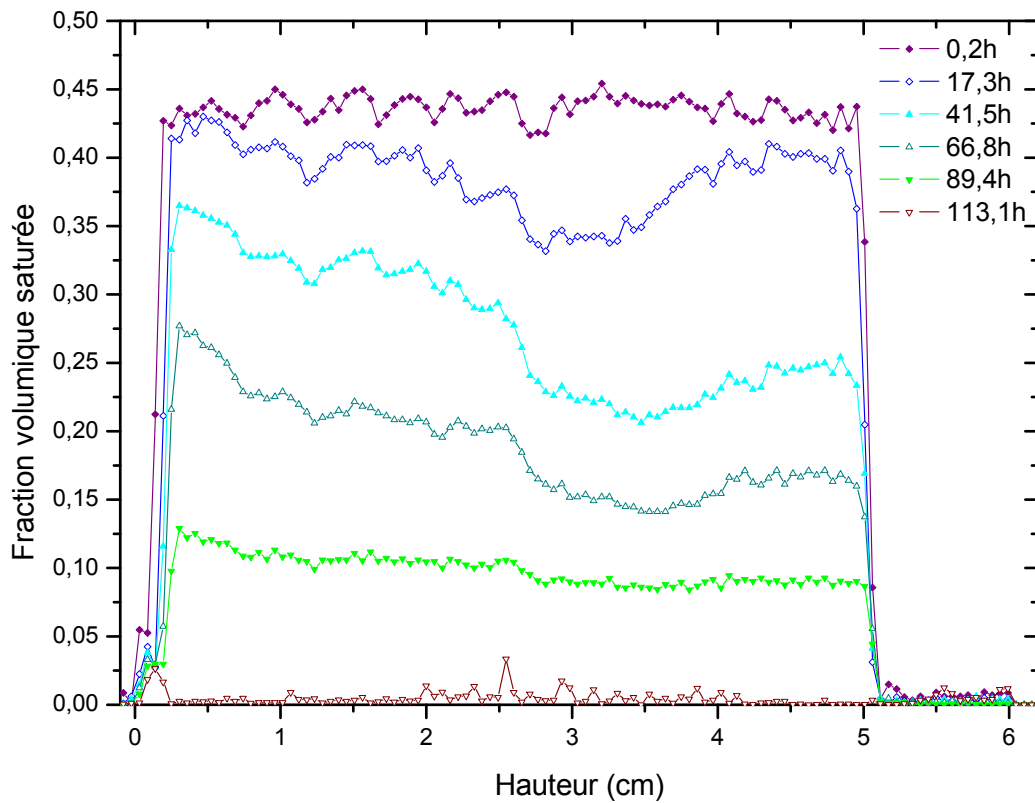


Figure 3.18. Profils IRM de la teneur en eau en fonction de la hauteur pour l'échantillon T4 saturé d'eau déionisée au cours du séchage avec ventilation. La base de l'échantillon est située à la hauteur 0cm, la surface d'évaporation est donc située à l'extrémité droite des profils.

Les trois premiers profils de l'échantillon saturé de la solution de Na_2SO_4 (Figure 3.17) permettent également de visualiser la pénétration du front de séchage sur une épaisseur de 1 à 2mm à l'intérieur de l'échantillon (décalage de la partie droite des profils vers la gauche). Comme on le verra par la suite, une des conséquences de ce déplacement du front sera de favoriser la cristallisation du sulfate de sodium sous la surface libre (en subflorescence).

La comparaison des profils IRM de l'échantillon saturé d'eau déionisée et d'une solution de Na_2SO_4 pour un temps de séchage proche (Figure 3.19) montre que l'échantillon saturé de la solution saline sèche plus vite (taux d'évaporation de la phase I $0,49\text{g.h}^{-1}$, $\text{HR}=50,2\pm 5\%$) que lorsqu'il est saturé d'eau ($0,28\text{g.h}^{-1}$, $\text{HR}=43,8\pm 2,7\%$). Or la pression de vapeur saturante au-dessus d'une solution de sulfate de sodium ($P_{\text{vsNa}_2\text{SO}_4}=2,17\text{kPa}$ à 20°C) est plus faible qu'au-dessus d'une solution d'eau pure ($P_{\text{vsEau}}=2,34\text{kPa}$ à 20°C). On s'attendrait donc à obtenir un taux d'évaporation plus faible pour la solution saline, d'autant plus que l'humidité relative ambiante est plus élevée lors du séchage de l'échantillon saturé de la solution de Na_2SO_4 .

Une hypothèse pour expliquer cette différence serait de l'attribuer à la formation des cristaux de mirabilite, sel décahydraté, qui apparaissent après moins de 24h ($t_c=21,7\text{h}$). En effet, les molécules d'eau incorporées à la structure des cristaux de mirabilite ont des temps de relaxation IRM très courts, leur contribution à l'intensité du signal mesuré n'est donc pas visible sur les profils de teneur en eau.

Les images IRM pour l'échantillon saturé d'eau déionisée et de Na_2SO_4 en condition ventilé (Figure 3.20) confirment les observations faites sur les profils. En particulier, on retrouve une teneur en eau plus faible dans la partie supérieure de l'échantillon en début de séchage quelle que soit la solution d'imprégnation. Cette différence est probablement attribuable à des variations de la microstructure de l'échantillon.

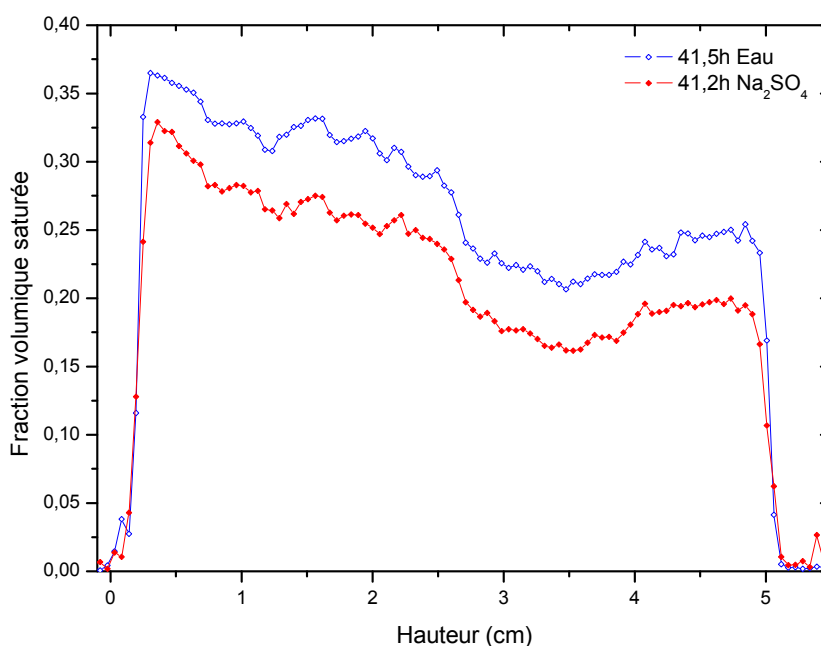


Figure 3.19. Comparaison des profils IRM de l'échantillon T4 saturé d'eau déionisée et d'une solution de sulfate de sodium pour deux temps de séchage voisins en condition ventilé.

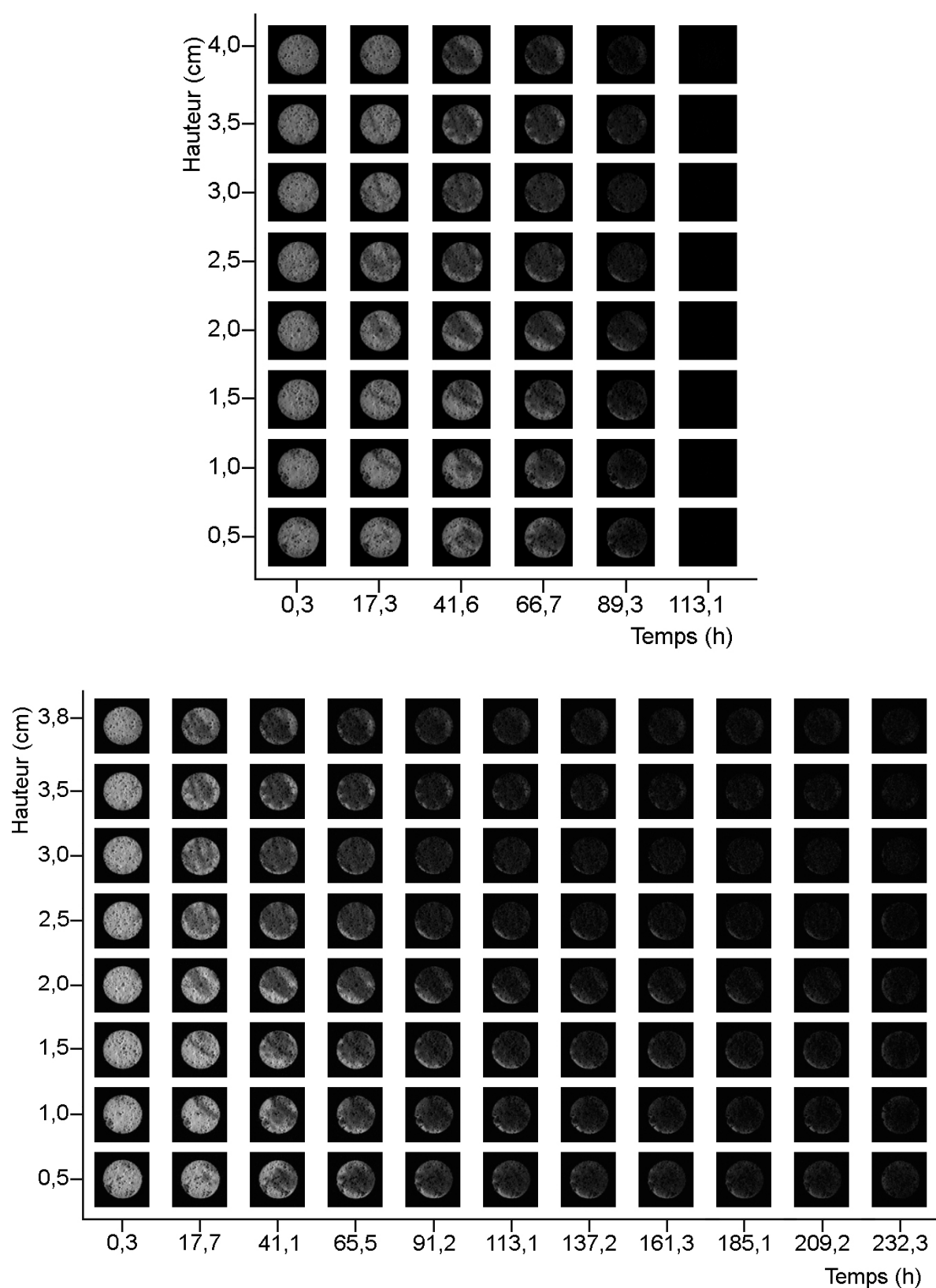


Figure 3.20. Distribution spatiale de l'eau à différentes hauteurs de l'échantillon T4 saturé d'eau déionisée (graphe supérieur) et d'une solution de sulfate de sodium (graphe inférieure) au cours du séchage avec ventilation en fonction du temps. Le gradient de gris reflète la teneur en eau de l'échantillon, de blanc, teneur la plus élevée à noir, la plus basse.

3. Distribution du sel cristallisé dans les échantillons en fin de séchage

En fin de séchage, le sel cristallisé à la surface des échantillons (croûte) est retiré mécaniquement et quantifié par pesée. Les échantillons sont ensuite découpés en tranches horizontales et le sel cristallisé dans chaque section est quantifié.

La distribution du sel cristallisé dans les échantillons à différentes hauteurs a été obtenue sur un premier groupe d'échantillons spécifiquement fabriqués dans ce but. La quasi-totalité de ces données provient du travail effectué par Clément LeGoff pendant son stage de DEA [LeGo05]. A ce premier groupe d'échantillons ont été ajoutés, uniquement pour l'évaluation du sel cristallisé en efflorescence, les échantillons utilisés par la suite pour les expériences de dessalement (évidemment non découpés).

3.1. Chlorure de sodium cristallisé à la surface des échantillons

Sur les vingt-quatre échantillons imprégnés d'une solution de NaCl étudiés, six ont été séchés sans ventilation et dix-huit séchés avec ventilation ($0,2\text{m.s}^{-1}$). La concentration de la solution saline correspond à 1g d'ions chlorure pour 100g d'échantillon (ce qui équivaut à 1,65g de chlorure de sodium), soit $[\text{NaCl}] \approx 1,0\text{-}1,4\text{ mol.L}^{-1}$ selon les échantillons.

En moyenne, une grande majorité ($67,68\% \pm 15,62$) du chlorure de sodium cristallise à la surface des échantillons, en efflorescence. Cependant, la dispersion des résultats est large, variant de 38% à 86% selon les échantillons.

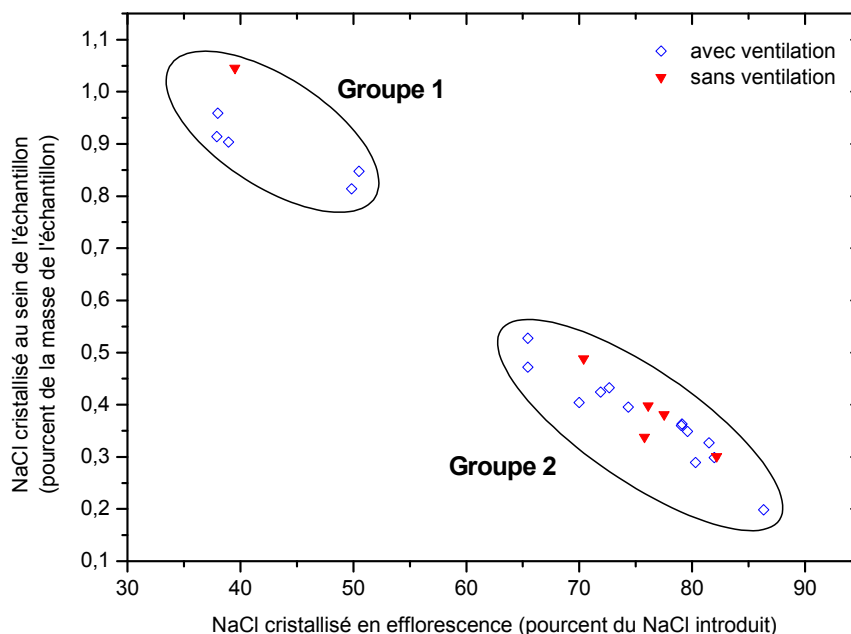


Figure 3.21. Masse de chlorure de sodium cristallisé en efflorescence (en pourcent du sel introduit en solution dans l'échantillon) en fonction de la masse de chlorure de sodium incorporé au sein de l'échantillon (hors efflorescence, en pourcent de la masse de l'échantillon) pour les échantillons séchés avec et sans ventilation.

La figure 3.21 offre une représentation visuelle de la quantité de sel cristallisé en efflorescence pour chaque échantillon. La dispersion des résultats ne semble pas s'expliquer par la présence ou l'absence de ventilation pendant le séchage. Deux sous-groupes d'échantillons se distinguent. Pour six échantillons (groupe 1) moins de la moitié du chlorure de sodium ($42,5\% \pm 5,5$) cristallise en efflorescence, alors que pour les dix-huit autres échantillons (groupe 2) plus des trois-quarts du sel ($76,1\% \pm 5,7$) cristallise à la surface. Le tableau 3.5 résume ces données.

	<i>Pourcentage massique de NaCl cristallisé en efflorescence</i>				
	<i>Moyenne</i>	<i>Ecart type</i>	<i>Minimum</i>	<i>Maximum</i>	<i>Médian</i>
Séchage ventilé	66,82	15,98	37,89	86,35	72,25
Séchage non ventilé	70,26	14,16	39,53	82,17	75,95
Ensemble	67,68	15,62	37,89	86,35	73,49
Groupe 1	42,5	5,5	37,9	50,5	39,2
Groupe 2	76,1	5,7	65,4	86,4	76,8

Tableau 3.5. Chlorure de sodium cristallisé en efflorescence par rapport à la quantité de sel introduit en solution pour les échantillons séchés avec ventilation ($n=18$) et sans ventilation ($n=6$). D'après les résultats obtenus, deux sous-groupes peuvent être distingués de population $n=6$ (groupe 1) et $n=18$ (groupe 2).

Les profils et les images IRM ne sont pas disponibles pour l'ensemble des échantillons présentés sur la figure 3.21. Il n'est donc pas possible de savoir dans quelle mesure les différences dans la localisation de la cristallisation du sel observées entre les groupes 1 et 2 sont liées au comportement des échantillons pendant le séchage.

Le lieu de la cristallisation d'un sel présent en solution dans un matériau poreux dépend de la solution saline, du substrat et des conditions environnementales [Lewi82]. Tous les échantillons ayant été saturés avec le même sel, les différences observées peuvent être dues soit à des variations des conditions environnementales pendant le séchage, soit à des variations locales de la microstructure des échantillons (porosité totale et taille des pores). La présence ou l'absence de ventilation, et donc la vitesse de séchage des échantillons, n'étant pas un critère de distinction entre les groupes 1 et 2, il semblerait que les variations dans la localisation de la cristallisation du sel soient plutôt attribuables aux hétérogénéités microstructurales de chaque échantillon poreux modèle, hétérogénéités qui peuvent être assez importantes comme les images IRM de l'échantillon F0 l'ont montré.

3.2. Chlorure de sodium cristallisé au sein des échantillons

En fin de séchage, la croûte formée à la surface est éliminée et les échantillons sont découpés à sec en trois tranches horizontales de 12mm à l'aide d'une scie diamantée (épaisseur de coupe 1mm). Chaque tranche est alors immergée dans 50mL d'eau chaude déionisée et saturée sous vide pendant 1 heure. Après avoir retiré la section de matériau poreux, le sel présent dans la solution est quantifié, soit par titrage volumétrique et suivi conductimétrique, soit par chromatographie ionique.

Le pourcentage de sel cristallisé à différentes hauteurs est alors obtenu pour des échantillons séchés en condition ventilé et non ventilé (Figure 3.22). Le tableau 3.6 résume ces données.

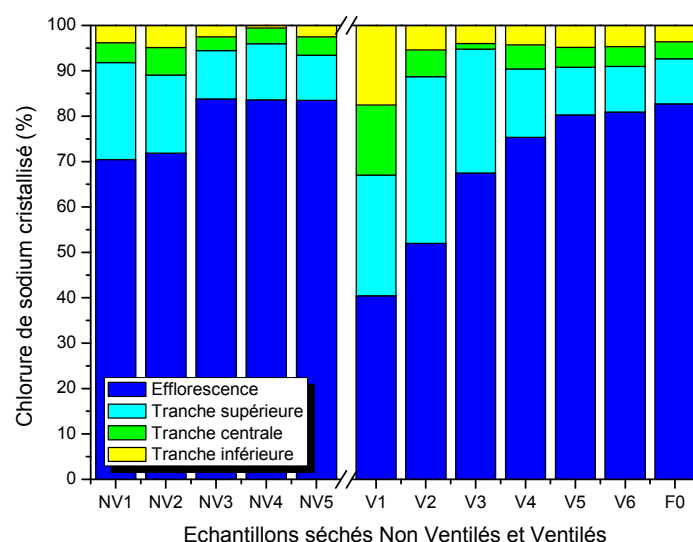


Figure 3.22. Répartition du chlorure de sodium cristallisé en efflorescence et dans trois tranches horizontales pour les cinq échantillons séchés sans ventilation (à gauche) et les sept échantillons séchés avec ventilation (à droite).

	<i>Pourcentage massique de NaCl cristallisé</i>			
	<i>Efflorescence</i>	<i>Tranche supérieure</i>	<i>Tranche centrale</i>	<i>Tranche inférieure</i>
Sans ventilation	78,6 ±6,1	14,3 ±4,3	4,2 ±1,1	2,9 ±1,4
Avec ventilation	68,4 ±15,4	19,5 ±9,9	5,8 ±4,2	6,3 ±4,6

Tableau 3.6. Chlorure de sodium contenu dans chaque section horizontale (tranche de 12mm) en fin de séchage par rapport à la masse totale de sel cristallisé pour des échantillons séchés sans ventilation (n=5) et avec ventilation (n=7).

Avec ou sans ventilation, la quantité de NaCl cristallisé à l'intérieur du matériau poreux décroît avec la distance à la surface d'évaporation. La majorité du sel cristallise dans la tranche supérieure, juste en dessous de la surface, ce que l'on désigne par subflorescence. Pour l'échantillon F0, cette tranche supérieure a été redécoupée en deux tranches de 6mm. Les trois-quarts du sel dans cette tranche supérieure sont contenus dans sa moitié supérieure (condition ventilé).

La comparaison entre les échantillons séchés en condition ventilé et non ventilé met en évidence deux phénomènes. D'une part la subflorescence est légèrement plus élevée en condition ventilé ; d'autre part la quantité de sel cristallisé dans les deux tranches inférieures est plus élevée en présence de ventilation (12,1%) qu'en son absence (7,1%). Ces différences peuvent être expliquées par l'intermédiaire du nombre de Peclet qui qualifie globalement l'importance de l'advection ou de la diffusion dans le transport des ions dans l'échantillon comme il a été vu précédemment.

Pour l'échantillon F0, en absence de ventilation, le nombre de Peclet moyen est toujours inférieur à 1 ($Pe_{moy} \approx 0,5$ au début du séchage). La diffusion prédomine sur l'advection, le transport des ions est donc plus lent, permettant ainsi un transfert plus efficace des ions du bas de l'échantillon vers la surface.

En revanche, en présence de ventilation $Pe_{moy} = 2,2$ au début du séchage. On peut alors supposer que l'advection qui domine initialement conduit à un transport plus rapide des ions vers la surface et donc à leur accumulation plus rapide près de la surface d'évaporation. Par conséquent, l'augmentation de la

concentration des ions dans cette zone, ainsi que le retrait du front sur 2mm mis en évidence sur les profils IRM, entraîne une cristallisation en subflorescence plus importante.

La distribution du sel cristallisé dans les échantillons est ici obtenue de manière destructive. Il est donc impossible de la connaître pour les échantillons qui seront dessalés par la suite. Il existe cependant des méthodes fournissant une indication sur la distribution du sel à l'intérieur des échantillons de manière non destructive. En particulier cette information, potentiellement importante pour les expériences de dessalement, peut être obtenue indirectement par la comparaison de la porosité d'un échantillon en fonction de sa hauteur avant et après salage par gammadensimétrie.

Les essais menés sur deux échantillons sont présentés sur la figure 3.23. La diminution de la porosité est attribuable à la présence de cristaux de sel dans les pores des échantillons. Ces résultats correspondent bien à ceux obtenus de manière destructive par le dosage par conductimétrie des sels contenus dans chaque tranche. Cette démarche n'a malheureusement pas pu être poursuivie avec tous les échantillons pour des raisons pratiques.

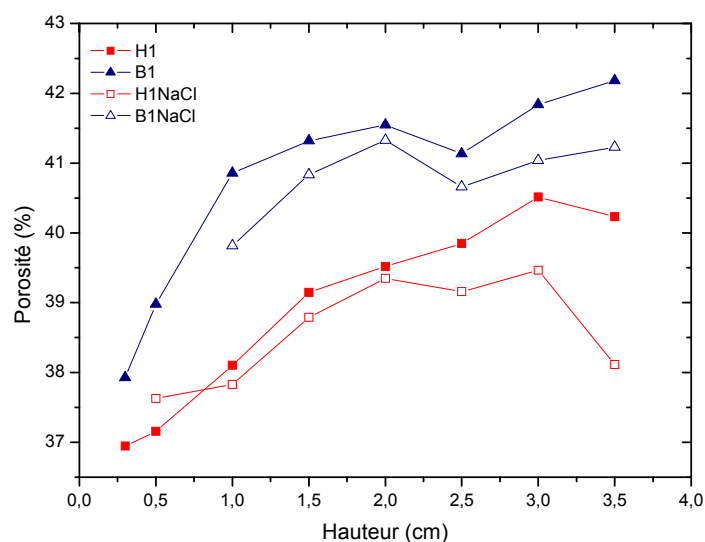


Figure 3.23. Porosité mesurée par gammadensimétrie en fonction de la hauteur des échantillons H1 et B1 avant et après salage avec une solution de chlorure de sodium.

3.3. Distribution du sulfate de sodium dans les échantillons

Trois échantillons saturés avec une solution de sulfate de sodium ont été séchés en condition ventilé. En fin de séchage, ils sont découpés en cinq tranches horizontales, deux tranches supérieures 1A et 1B de 6mm, deux tranches centrales 2 et 3 de 12mm et une tranche inférieure d'épaisseur variable selon la hauteur totale de chaque échantillon.

Le sel est mis en solution par la même procédure que celle décrite pour les échantillons contenant du chlorure de sodium, puis le sel cristallisé dans chaque section est quantifié par chromatographie ionique (Tableau 3.7.). La figure 3.24 illustre la distribution du sel dans les trois échantillons.

<i>Conditions de séchage</i>	B6	T3	T4
Humidité relative [%]	47,1±2,4	43,3±3,1	51,2±5,2
Température [°C]	21,5±0,4	23,7±1,3	24,8±1,2
Taux d'évaporation phase I [g.h ⁻¹]	0,41	0,53	0,49
<i>Sulfate de sodium cristallisé [%m]</i>			
Efflorescence	17,1	26,9	59,1
Tranche 1A (6mm)	36,6	37,4	9,3
Tranche 1B (6mm)	9,8	4,7	6,8
Tranche 2 (12mm)	16,6	11,5	13,0
Tranche 3 (12mm)	12,7	12,5	9,7
Tranche 4 (variable)	7,2	7,0	2,1

Tableau 3.7. Conditions de séchage sous flux d'air (0,2m.s⁻¹) et sel contenu dans chaque section horizontale par rapport à la masse totale de sel cristallisé pour les trois échantillons saturés avec une solution de sulfate de sodium.

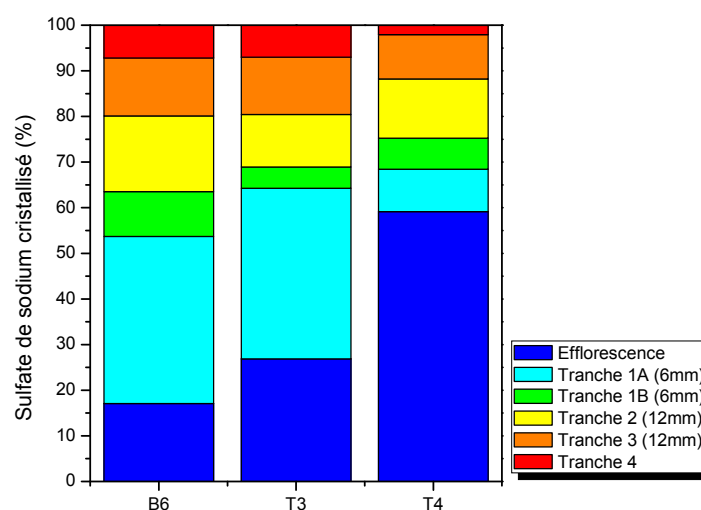


Figure 3.24. Répartition du sulfate de sodium cristallisé en efflorescence et dans cinq tranches horizontales pour les trois échantillons séchés avec ventilation.

Les données montrent une forte disparité dans la répartition du sel en efflorescence et dans la tranche 1A entre les échantillons B6 et T3 d'une part et l'échantillon T4 d'autre part. Pour les échantillons B6 et T3, moins d'un quart (22,0%±4,9) du sel cristallise à la surface alors que plus d'un tiers (37,0%±0,4) est localisé dans les 6mm supérieures de l'échantillon. À l'inverse, un peu plus de la moitié du sel cristallise en efflorescence (59,1%) dans l'échantillon T4.

Cependant, si on considère le pourcentage de sel cristallisé au voisinage de la surface (efflorescence + tranche 1A), celui-ci est du même ordre de grandeur (62,1%±6,2) pour les trois échantillons. La quantité de sel présent dans les autres sections des échantillons est relativement proche pour les trois échantillons. Il est possible, comme il a déjà été observé avec le chlorure de sodium, que ce soient les hétérogénéités microstructurales de l'échantillon qui jouent sur la quantité de sel cristallisant en efflorescence.

Les échantillons imprégnés de Na₂SO₄ présentent une distribution du sel sensiblement différente de ceux imprégnés de NaCl, en particulier au niveau du sel qui cristallise à la surface de l'échantillon (efflorescence) par rapport à celui qui cristallise dans la tranche supérieure (subflorescence). Le rapport efflorescence/sublorescence est de 4,2 pour les échantillons saturés d'une solution de NaCl mais seulement de 0,5 pour ceux saturés d'une solution de Na₂SO₄ (échantillons B6 et T3 uniquement).

La quantité de sel qui cristallise au sein des échantillons est beaucoup plus importante pour le Na_2SO_4 que pour le NaCl . Ainsi les pourcentages de Na_2SO_4 cristallisés dans les tranches 2 ($14,0\% \pm 2,5$ - B6 et T3) et 3 ($12,6\% \pm 0,1$ - B6 et T3) sont plus de deux fois plus importants que pour le NaCl (moyenne pour les échantillons ventilés tranche 2 : $5,8\% \pm 4,2$, tranche 3 : $6,3\% \pm 4,6$).

Dans les conditions expérimentales utilisées ici, le chlorure de sodium a donc tendance à cristalliser en efflorescence alors que le sulfate de sodium a tendance à cristalliser en subflorescence.

4. Conclusion

L'étude du séchage d'échantillons poreux modèles saturés d'eau déionisée, d'une solution de chlorure de sodium et d'une solution de sulfate de sodium a montré que la solution d'imprégnation influence la cinétique du séchage de plusieurs manières. Initialement pendant la phase I (phase à taux d'évaporation constant), le séchage est plus lent pour les échantillons salés car la pression de vapeur saturante au-dessus d'une solution saline est plus faible qu'au dessus d'une solution d'eau pure. Avec l'apparition des cristaux de sel pendant la phase II, le taux d'évaporation devient plus faible et diminue exponentiellement au cours du temps car ils réduisent la surface d'évaporation.

Les études par IRM de la distribution de l'eau dans les échantillons ont montré l'importance de la microstructure (variation locale de la porosité et de la distribution de taille des pores) d'un échantillon poreux modèle dans les phénomènes de séchage. Les trois études de séchage menées avec l'échantillon F0 ont mis en évidence que quelle que soit la solution d'imprégnation ou les conditions de séchage (présence ou absence de ventilation), les mêmes hétérogénéités microstructurales de l'échantillon se retrouvent sur les profils de saturation. Ces hétérogénéités sont clairement visibles sur les profils pour des fractions volumiques saturées élevées ($\theta > 0,1$) puis s'estompent progressivement à des teneurs en eau plus faibles.

L'étude de la répartition du chlorure de sodium cristallisé à l'intérieur des échantillons a montré que l'absence de ventilation, qui a pour conséquence une légère dominance de la diffusion sur l'advection pour le transport des ions ($\text{Pe}_{\text{moy initial}} = 0,5$), favorise la cristallisation en efflorescence. En présence de ventilation, l'advection domine sur la diffusion en début de séchage ($\text{Pe}_{\text{moy initial}} = 2,2$), résultant en un transport plus rapide des ions près de la surface ce qui favoriserait une cristallisation en subflorescence plus importante.

La distribution du sel cristallisé dans les échantillons dépend également du sel mis en jeu. Le chlorure de sodium a tendance à cristalliser en efflorescence, alors que le sulfate de sodium a tendance à cristalliser en subflorescence dans les conditions expérimentales utilisées : séchage unidirectionnel et concentration relativement faible des solutions salines d'imprégnation (1g d'anion pour 100g d'échantillon).

L'objectif principal de cette première partie du travail était, par l'étude du séchage d'échantillons imprégnés d'une solution de chlorure de sodium, de maîtriser le processus du salage artificiel des échantillons qui seront utilisés lors des expériences de dessalement présentés au chapitre 5.

Le prochain chapitre s'intéresse, lui, à un autre élément clé d'un système de dessalement, les compresses. Celles-ci seront étudiées en détail avant d'être utilisées sur des échantillons artificiellement salés.

Chapitre 4

Compresse de dessalement

La propriété la plus importante d'une compresse de dessalement est sa capacité à extraire les sels du substrat. Dans la plupart des cas, la compresse est laissée sécher pendant le traitement et le mécanisme dominant de transport des ions est l'advection, les ions sont déplacés par le mouvement de l'eau. La capacité à transporter l'eau du substrat vers l'extérieur est donc la propriété clé d'une compresse. Elle doit pouvoir développer une force de succion capillaire suffisante pour favoriser le déplacement de l'eau tout en étant suffisamment perméable. Les sels ne pouvant être extraits que sous forme d'ions en solution, une compresse doit également conserver une bonne adhésion au substrat pendant toute la durée du dessalement pour maintenir la continuité hydraulique indispensable au transport de la solution saline. Enfin, une compresse traditionnelle devenant inefficace une fois sèche, elle doit rester humide le plus longtemps possible.

Une compresse de dessalement doit également satisfaire au principe de précaution de la conservation, c'est-à-dire que son application ne doit pas provoquer d'effets secondaires néfastes sur le matériau à dessaler. Elle doit donc pouvoir être retirée sans abîmer le matériau, ne pas laisser de résidu ou provoquer la décoloration du support. Elle ne doit également pas introduire des sels supplémentaires dans l'objet ou réagir chimiquement avec lui. D'autres critères sont également à prendre en considération dans la pratique, comme la maniabilité ou le coût et la disponibilité des matériaux de la compresse. Cependant, aucune de ces caractéristiques pratiques n'ont d'importance si la capacité de la compresse à extraire les sels est insuffisante.

La revue de la littérature a montré que la capacité d'extraction des compresse de dessalement est souvent directement évaluée sur le terrain sur le monument à dessaler. Les compresse ne sont alors dans ces cas testées généralement que sur un seul substrat, tel que la pierre Reigate [Bowl75], la pierre Khondalite [Kuma92], de la terre cuite [Witt96], du tuffeau calcaire [Mert01] ou des briques du XVIII^e siècle [Tayl02]. L'évaluation des compresse a également été réalisée en laboratoire, mais ces expériences utilisent aussi souvent un substrat et/ou un sel spécifique. On pourra citer comme exemples les paires enduit - nitrate de calcium [Lant92], pierre calcaire - chlorure de sodium [deFB93], grès Schilf - nitrate de potassium [Grün96] ou brique - chlorure de sodium [Klen01].

Or de nombreux exemples ([Skib86, Schu92, Bläu96, Rage96, Grün96, Ettl03, Lomb04] etc.) ont montré que l'efficacité d'extraction dépend non seulement de la compresse elle-même mais aussi des sels à extraire, du substrat, du mode d'application et des conditions environnementales maintenues pendant le dessalement.

Pour pouvoir comparer les capacités de dessalement de différentes compresses, il est donc indispensable de caractériser leurs propriétés propres indépendamment de tout substrat et de tout sel. Aujourd'hui, on ne sait pas quelles propriétés d'une compresse (telles que sa distribution de taille des pores, sa teneur en eau critique au séchage ou sa capacité d'absorption d'eau) permettent de prédire sa capacité d'extraction des sels. Il y a donc une double démarche à entreprendre afin de pouvoir sélectionner la meilleure compresse connaissant un substrat et un mélange de sels donnés. Il faut d'une part, connaître l'influence de la composition des compresses sur leurs propriétés et d'autre part, identifier les propriétés qui sont les plus importantes pour prédire leurs capacités de dessalement.

Le travail présenté ici cherche à répondre à ces deux questions. Certaines propriétés des compresses liées au transport de l'eau, notamment leur comportement au séchage et leur perméabilité, ont été sélectionnées comme étant potentiellement importantes pour prédire leur capacité de dessalement. La variation de ces propriétés a alors été étudiée en fonction de la formulation des compresses pour comprendre l'influence de chaque constituant sur les propriétés globales du matériau.

Sur la base de la revue de la littérature, le choix a été fait d'utiliser des compresses multi-composant qui semblent pouvoir permettre par le choix de leurs composants et de leurs proportions d'obtenir des gammes de valeur étendues pour chaque propriété [Kaps04].

Les classes de matériaux choisies sont celles communément utilisées dans la pratique : argiles, composés cellulosiques et granulat. Le kaolin a été choisi comme argile parce qu'il est constitué quasiment que d'un seul minéral (la kaolinite), ce qui en fait une argile modèle et qu'il possède une faible capacité d'échange d'ions. La cellulose est utilisée sous la forme des fibres naturelles les plus couramment utilisées en conservation (gamme Arbocel). Le granulat est soit des billes de verre, un agrégat modèle disponible dans de nombreuses granulométries, soit du sable naturel, matériau traditionnellement utilisé dans les compresses de dessalement. Des informations détaillées sur les matériaux utilisés et la fabrication des compresses sont disponibles au chapitre 2, section 1.3.

Dans une première partie, l'étude par microscopie électronique à balayage de plusieurs compresses sera présentée. Elle a été menée afin de mieux comprendre comment les différents constituants s'organisent spatialement à l'intérieur du mélange. Une seconde partie examinera en détail le processus de séchage de mélanges de plus en plus complexes pour mieux comprendre l'influence de chaque composant. Le suivi de la perte de poids en fonction du temps a été effectué pour l'ensemble des échantillons. Certains ont ensuite été étudiés par imagerie par résonance magnétique (IRM) pour évaluer la distribution spatiale de l'eau à l'intérieur de la compresse au cours du temps ainsi que pour obtenir des informations sur leur

« porosité » par l'intermédiaire du temps de relaxation longitudinal T_1 . Dans une dernière partie, les résultats concernant la perméabilité d'un certain nombre de mélanges seront exposés.

1. Microscopie électronique à balayage

1.1. Mise en œuvre

Afin de mieux appréhender l'agencement des différents constituants les uns par rapport aux autres, plusieurs compresses ont été étudiées par microscope électronique à balayage (MEB).

La microscopie électronique classique nécessite que les échantillons soient secs car le vide existant dans la chambre d'observation provoque l'évaporation de toutes les molécules d'eau présentes, ce qui altère l'échantillon et pollue la chambre. Une option pour étudier par MEB des compresses de dessalement, qui sont par nature humides, est d'effectuer une cryo-préparation des échantillons. Les échantillons sont gelés par immersion dans de l'azote liquide (point d'ébullition -195.8°C) puis maintenus à basse température (environ -160°C) pendant toute la durée d'observation par un circuit d'azote liquide incorporé au MEB. Des détails additionnels sur cette technique sont disponibles au chapitre 2, section 2.4.

Trois compresses ont été examinées au MEB, une compresse kaolin-sable-eau, donc sans cellulose, et deux compresses kaolin-cellulose-sable-eau contenant différentes proportions de fibres de cellulose.

Le diamètre des particules du sable dit normalisé utilisé pour les compresses varie entre $80\mu\text{m}$ et $2000\mu\text{m}$. Cependant, du fait du très faible diamètre (1mm) du porte-échantillon du microscope, les plus larges particules du granulat sont exclues des échantillons examinés au MEB. La proportion de grains de sable sur les images est donc plus faible que celle attendue d'après la formule des compresses.

L'étude des compresses au MEB cherchait à répondre à plusieurs questions sur l'arrangement de leurs composants à l'échelle microscopique, notamment le degré d'homogénéité des mélanges et la répartition de l'eau et des fibres de cellulose dans les compresses.

1.2. Compresse kaolin-sable-eau

Une vue générale (Figure 4.1a) de la compresse de composition volumique 1:4:3v Kaolin:Sable Normalisé:Eau montre que sa structure est celle d'une pâte aqueuse de kaolin enrobant les grains de sable. L'eau est intimement mélangée aux particules d'argile.

La fracturation de certains grains du granulat (Figure 4.1b) a pu avoir lieu soit lors du mélange de la compresse à la main, soit lors de la création de la face plane de l'échantillon par cassure à basse température avant métallisation, surface qui est nécessaire à l'observation MEB.

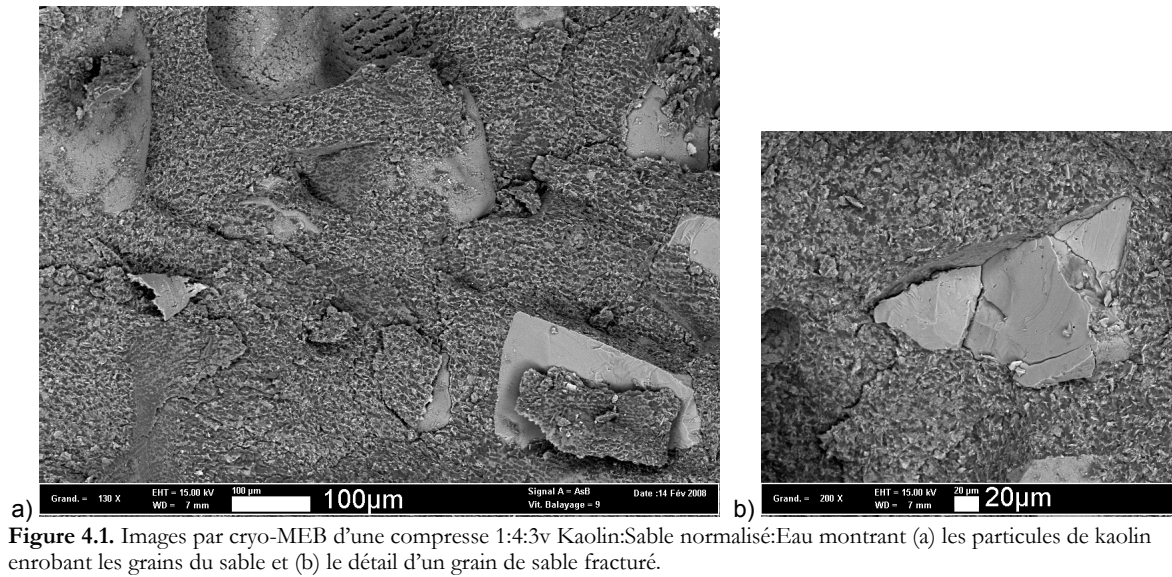


Figure 4.1. Images par cryo-MEB d'une compresse 1:4:3v Kaolin:Sable normalisé:Eau montrant (a) les particules de kaolin enrobant les grains du sable et (b) le détail d'un grain de sable fracturé.

Des images de détail de cette même compresse (Figure 4.2) confirment la bonne adhésion du kaolin aux grains de sable et le mélange homogène de l'eau et des particules de kaolin.

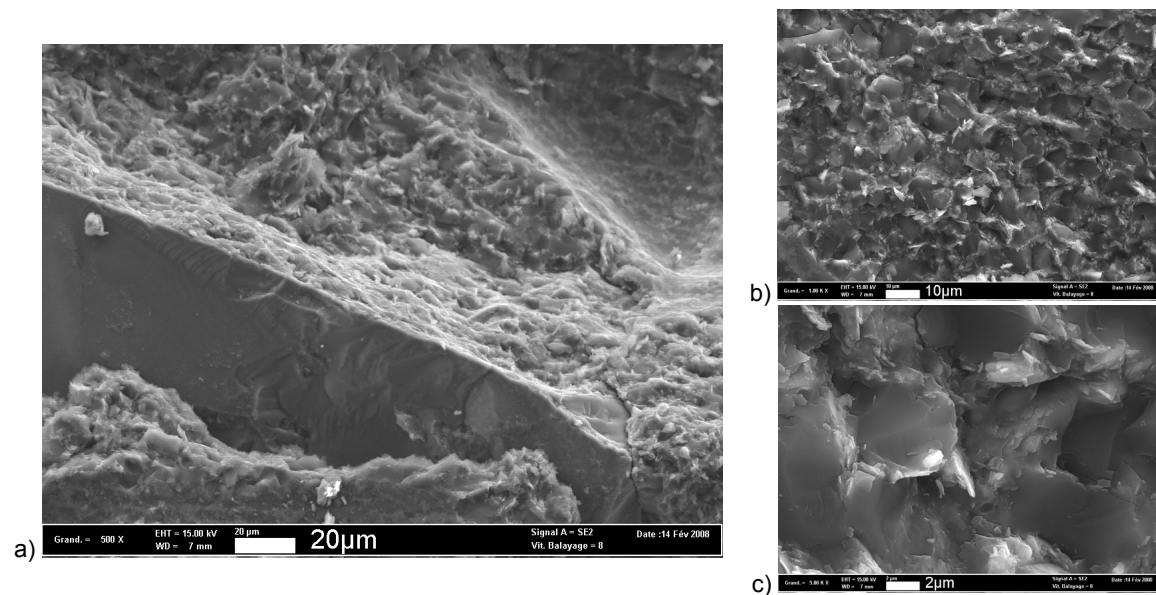
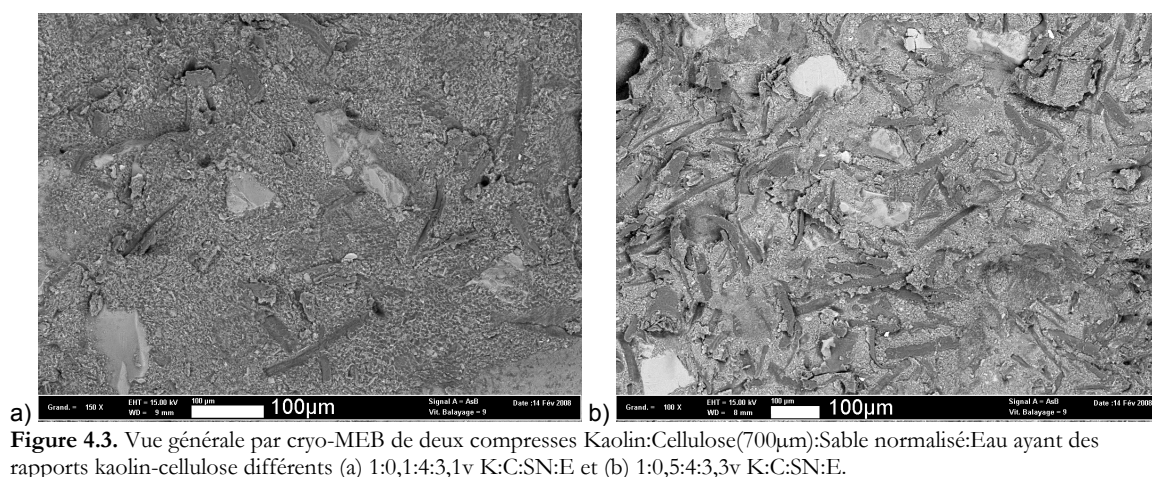


Figure 4.2. Images par cryo-MEB d'une compresse 1:4:3v Kaolin:Sable normalisé:Eau montrant (a) un grain du sable enrobé par des particules de kaolin, (b) et (c) des détails de la pâte eau-particules de kaolin.

1.3. Compresse kaolin-cellulose-sable-eau

Deux compresse contenant des fibres de cellulose Arbocel BC1000 (longueur de fibres 700µm) ont été examinées. L'une contient une faible quantité de cellulose par rapport au kaolin (composition volumique 1:0,1:4:3,1v Kaolin:Cellulose:SableNormalisé:Eau), l'autre contient cinq fois plus de cellulose (composition 1:0,5:4:3,3v K:C:SN:E).



Les images de ces deux compresses (Figure 4.3) permettent de distinguer les fibres de cellulose, visibles comme des bâtonnets d'un gris plus foncé au milieu de la pâte de kaolin d'un gris plus clair.

Dans la compresse contenant une faible quantité de cellulose (Figure 4.3a), les fibres de cellulose sont éparées et ne sont qu'occasionnellement en contact les unes avec les autres. Par contraste, dans le mélange qui contient cinq fois plus de fibres de cellulose (Figure 4.3b), leur densité est telle qu'il existe un véritable réseau de fibres interconnectées. Le volume occupé par les fibres de cellulose s'approche alors de celui des particules de kaolin mélangées à l'eau

Lorsque la compresse contient une quantité importante de fibres, il peut exister des zones d'inhomogénéité où ces dernières sont excessivement concentrées (Figure 4.4). Cela est probablement dû à un mélange manuel insuffisant des différents composés. Dans ces zones, les fibres ne sont plus entièrement entourées de la pâte de kaolin ce qui crée des vides importants dans la structure de la compresse sous la forme de macro-pores entre les fibres de cellulose.

Un examen détaillé d'une fibre de cellulose dans une compresse (Figure 4.5) montre le bon enrobage de l'extérieur des fibres par la pâte aqueuse de particules de kaolin. Une image à plus fort grossissement de l'extrémité fracturée (probablement lors du mélange des composants) de cette fibre (Figure 4.5b) met en évidence la géométrie parallélépipédique de section rectangulaire de la cellulose utilisée. Sa structure faite de fibrilles parallèles les unes aux autres se distingue également.

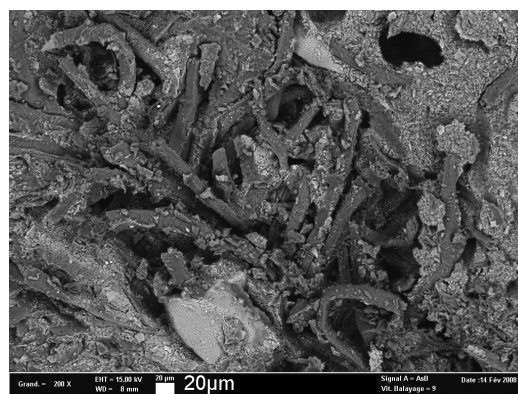


Figure 4.4. Détail par cryo-MEB d'une compresse 1:0,5:4:3,3v Kaolin:Cellulose:Sable normalisé:Eau montrant une zone où la répartition des fibres de cellulose dans le mélange particules de kaolin-grains de sable est hétérogène.

Le détecteur sélectif en énergie (EDS, *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) du MEB permet d'obtenir la composition élémentaire en tout point d'une image microscopique. La nature des éléments observés sur les images peut ainsi être confirmée par les spectres EDS.

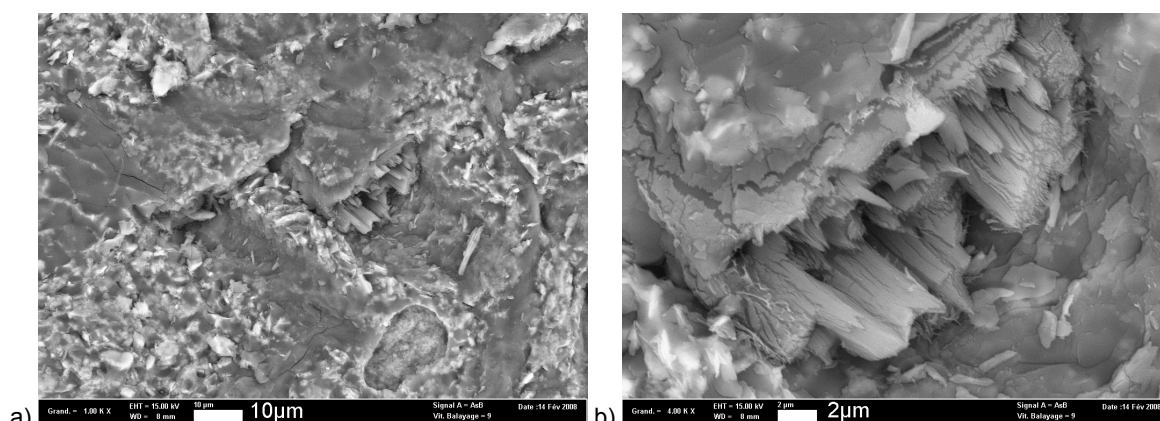


Figure 4.5. Images par cryo-MEB d'une compresse 1:0,5:4:3,3v Kaolin:Cellulose:Sable normalisé:Eau montrant (a) les particules de kaolin enrobant la fibre de cellulose située au centre de l'image et (b) le détail de l'extrémité fracturée de cette fibre et sa structure constituée de fibrilles parallèles les unes aux autres.

Le spectre EDS pris au niveau d'une fibre de cellulose a ainsi montré qu'une partie de l'eau de la compresse est bien absorbée à l'intérieur des fibres de cellulose. En effet, l'eau de la compresse est en réalité une solution saturée de NaCl et donc facilement identifiable sur le spectre EDS par les pics de Cl⁻ et Na⁺ (voir chapitre 2, section 2.4.2).

2. Cinétique de séchage

2.1. Introduction

Pour comprendre l'influence de chacun de ses constituants sur la cinétique de séchage d'une compresse, les différents composants ont été ajoutés successivement, créant ainsi des compresses de plus en plus complexes.

Des mélanges granulats-eau très simples (mélanges qui ne sont pas à proprement parler des compresses) ont d'abord été étudiés afin d'examiner l'influence de deux paramètres granulométriques caractéristiques, le diamètre moyen des particules et leur dispersion. Puis des compresses kaolin-granulat-eau ont été examinées pour comprendre l'influence de l'argile, composant dont les particules sont de plusieurs ordres de grandeur plus petites que celles du granulats. Enfin, des fibres de cellulose ont été ajoutées en différentes proportions aux compresses kaolin-granulat-eau précédentes.

Toutes les cinétiques de séchages ont été effectuées sous flux d'air ($0,2\text{m.s}^{-1}$) selon le protocole décrit au chapitre 2, section 2.8.2. Il s'est révélé difficile de maintenir une humidité relative stable pendant les expériences. Or, la vitesse de séchage d'une compresse est très sensible à l'humidité relative extérieure comme le montrent les courbes obtenues à quatre humidités relatives différentes pour une compresse kaolin-sable-eau (Figure 4.6). Le taux d'évaporation passe ainsi de $0,65\text{g.h}^{-1}$ pour un séchage à 43-46% d'humidité relative à $0,44\text{g.h}^{-1}$ pour une humidité relative de 55-58%, soit une diminution d'un tiers de la valeur du taux d'évaporation pour une augmentation de 12% de l'humidité relative.

Un nombre élevé d'expériences a donc dû être effectué pour pouvoir obtenir pour chaque composition de compresse environ trois séchages pour lesquels l'humidité relative moyenne est $\sim 51\%$. Seuls ces derniers résultats sont présentés ici. Le maintien d'une température stable ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) fut considérablement plus aisé.

Pour faciliter la comparaison visuelle entre les courbes, la perte d'eau en fonction du temps a été systématiquement

normalisée par rapport à la masse d'eau présente dans la compresse au départ. C'est donc le taux de saturation (sans unité) au cours du temps qui est représenté sur tous les graphes.

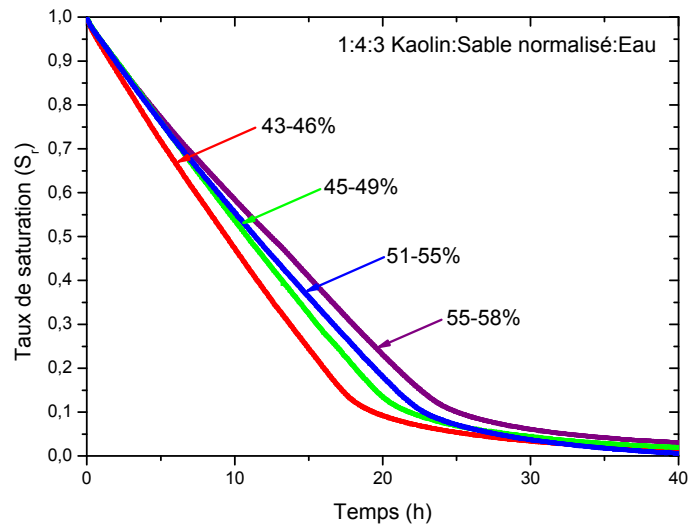


Figure 4.6. Courbes de séchage d'un mélange 1:4:3v Kaolin:Sable normalisé:Eau à quatre humidités relatives extérieures différentes.

2.2. Mélanges granulat-eau

2.2.1. Définition des grandeurs étudiées

Des billes de verre ont été utilisées comme granulat modèle afin d'étudier l'influence de la distribution de la taille des particules sur les propriétés des compresses. Deux paramètres, définis ci-après, ont été étudiés, le diamètre moyen des particules et leur dispersion relative.

Deux séries de granulats ont alors été assemblées pour les expériences : 4 mélanges de billes de verre dont le diamètre moyen des particules est différent mais dont la dispersion relative est constante et 5 mélanges dont le diamètre moyen des particules est proche mais qui diffèrent par leur dispersion relative.

Calcul du rayon moyen des particules

Pour un mélange de particules de différentes tailles, on définit le rayon moyen (r_{moy}) du mélange comme étant :

$$r_{\text{moy}} = \int p(r) r dr \quad (4.1)$$

$p(r)$: probabilité de trouver une particule de rayon r

Pour déterminer le rayon moyen d'un mélange de billes de verre, celui-ci est tamisé sur une série de tamis ayant des dimensions de maille croissantes. Le poids des billes de verre dont le diamètre est compris entre deux tamis successifs de diamètre de maille $2r_i$ et $2r_{i+1}$ est alors obtenu.

Pour calculer le rayon moyen (r_{moy}) de l'ensemble du mélange, on fait l'hypothèse que le rayon moyen ($r_{\text{moy}(i/i+1)}$) des billes comprises entre deux tamis successifs de diamètre de maille $2r_i$ et $2r_{i+1}$ est égal à la moyenne arithmétique des rayons r_i et r_{i+1} .

$$r_{\text{moy}(i/i+1)} = \frac{r_i + r_{i+1}}{2} \quad (4.2)$$

De plus, on suppose qu'entre les rayons r_i et r_{i+1} , la probabilité $p(r)$ de trouver une particule d'un rayon donné est la même pour tous les rayons, soit :

$$\int_i^{i+1} p(r) dr = 1 \quad (4.3)$$

d'où

$$p(r) = \frac{1}{r_{i+1} - r_i} \quad (4.4)$$

Enfin, la probabilité $p_{i/i+1}$ d'obtenir une bille de rayon compris entre r_i et r_{i+1} sur l'ensemble des billes de verre est égale au rapport du nombre de billes de rayon r_i/r_{i+1} sur le nombre total de billes. Soit,

$$p_{i/i+1}(r) = \frac{n_{i/i+1}}{n_{\text{total}}} = \frac{n_{i/i+1}}{\sum n_{i/i+1}} \quad (4.5)$$

Reste à calculer le nombre $n_{i/i+1}$ de billes de verre de rayon compris entre r_i et r_{i+1} connaissant leur masse totale ($m_{i/i+1}$) et la densité du verre ($d=2,46\text{g.cm}^{-3}$).

On calcule d'abord le volume moyen $V_{\text{moy}(i/i+1)}$ des billes de rayon compris entre r_i et r_{i+1} ,

$$V_{\text{moy}(i/i+1)} = \int_{r_i}^{r_{i+1}} p(r) \times \frac{4}{3} \pi r^3 dr = \frac{\pi}{3} \frac{(r_{i+1}^4 - r_i^4)}{(r_{i+1} - r_i)} \quad (4.6)$$

D'où

$$n_{i/i+1} = \frac{m_{i/i+1}}{d \times V_{\text{moy}(i/i+1)}} = \frac{m_{i/i+1}}{d} \frac{3}{\pi} \frac{(r_{i+1} - r_i)}{(r_{i+1}^4 - r_i^4)} \quad (4.7)$$

Le rayon moyen (r_{moy}) des billes de verre d'un mélange dont les billes ont des rayons compris entre r_{min} et r_{max} est alors :

$$r_{\text{moy}} = \sum_{i=r_{\text{min}}}^{r_{\text{max}}} p_{i/i+1}(r) \times r_{\text{moy}(i/i+1)} = \sum_{i=r_{\text{min}}}^{r_{\text{max}}} \frac{n_{i/i+1}}{n_{\text{total}}} \frac{(r_i + r_{i+1})}{2} \quad (4.8)$$

Le diamètre moyen d'un mélange de billes de verre est égal à deux fois son rayon moyen.

Calcul de la dispersion relative

Le second paramètre lié à la distribution de la taille des particules d'un mélange qui a été étudié est la dispersion relative. Elle est définie comme il suit :

$$Dispersion = \frac{r_{\text{max}} - r_{\text{min}}}{r_{\text{moy}}} \quad (4.9)$$

Un granulat ayant une dispersion relative faible aura donc une distribution de tailles de grains étroite.

2.2.2. Granulats de diamètre moyen variable et de dispersion relative constante

A partir des fractions de billes de verre et des tamis (norme ISO) disponibles au laboratoire, quatre mélanges ont été confectionnés pour les expériences (Tableau 4.1).

Mélange de billes de verre [μm]	Diamètre moyen [μm]	Ecart diamètres extrêmes [μm]	Dispersion [%]
100-160	134	60	45
250-400	319	150	47
500-800	577	300	52
800-1250	1012	500	44

Tableau 4.1. Caractéristiques des quatre mélanges de billes de verre à diamètre moyen variable et à dispersion relative constante.

Ces quatre mélanges sont obtenus après un léger tamisage des fractions de billes de verre disponibles commercialement dont les courbes granulométriques sont représentées sur la figure 4.7. La faible dispersion relative des mélanges se traduit par la forte pente des courbes granulométriques, alors que le fait que les courbes soient parallèles mais décalées les unes par rapport aux autres montre que les quatre mélanges ont la même dispersion mais des diamètres moyens différents.

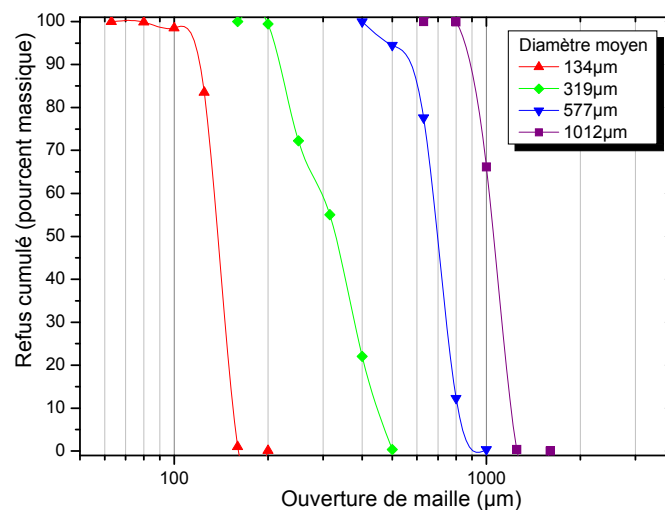


Figure 4.7. Courbes granulométriques des quatre mélanges de billes de verre à diamètre moyen variable et à dispersion relative constante.

De l'eau déionisée est ajoutée aux billes de verre placées dans une boîte de Petri (rapport volumique 5:3v billes de verre:eau) puis l'ensemble est laissé sécher.

Les courbes de séchage obtenues pour les quatre mélanges de billes à diamètre moyen variable sont présentées sur la figure 4.8, leurs valeurs caractéristiques sont résumées dans le tableau 4.2.

Diamètre moyen [μm]	Taux d'évaporation Phase I [$\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$]	Densité de débit d'eau Phase I [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-2}$]	Saturation critique (S_c) [%]	Temps critique (t_c) [h]
134	$0,47\pm 0,019$	$194,5\pm 9,1$	$8,3\pm 1,2$	$26,6\pm 1,1$
319	$0,46\pm 0,008$	$191,3\pm 3,8$	$7,3\pm 0,2$	$26,8\pm 1,2$
577	$0,42\pm 0,001$	$173,5\pm 1,2$	$7,0\pm 0,6$	$29,1\pm 0,8$
1012	$0,38\pm 0,007$	$158,9\pm 4,1$	$7,0\pm 2,3$	$30,4\pm 0,6$

Tableau 4.2. Caractéristiques des courbes de séchage des quatre mélanges de billes de verre à diamètre moyen variable et à dispersion relative constante.

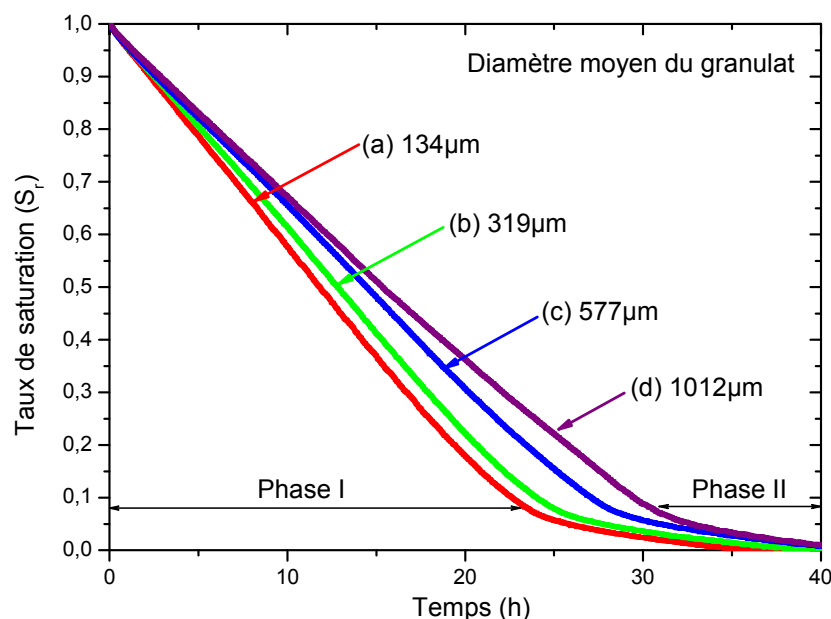


Figure 4.8. Courbes de séchage des quatre mélanges de billes de verre à diamètre moyen variable et à dispersion relative constante.

Les courbes de séchage présentent une première phase I caractérisée par un taux d'évaporation constant. Cette phase correspond à la période pendant laquelle la perte d'eau par évaporation à la surface de l'échantillon est compensée par le transport du liquide par capillarité à travers le mélange de billes jusqu'à la surface libre. Cette première phase est suivie de la phase II pendant laquelle le taux d'évaporation est plus faible et décroissant. Durant cette période, la diffusion de vapeur d'eau à travers le réseau poreux devient le facteur limitant du séchage.

Pour tous les mélanges, la hauteur de la montée capillaire pendant la phase I est bien supérieure à la hauteur de la boîte de Petri (environ 1,5cm) dans laquelle ils sont placés. Le transport capillaire dans les mélanges vers la surface ne devrait donc pas être limitant. Le taux d'évaporation devrait uniquement être contrôlé par les conditions extérieures et donc être indépendant du mélange de billes de verre.

Cependant, on observe ici une légère augmentation du taux d'évaporation lorsque le diamètre moyen du granulat diminue. Il passe ainsi de $0,47\text{g.h}^{-1}$ pour un mélange de diamètre moyen $134\mu\text{m}$ à $0,38\text{g.h}^{-1}$ pour un mélange de diamètre moyen $1012\mu\text{m}$. Il semble qu'il y ait ainsi une dépendance entre le taux d'évaporation pendant la phase I et l'inverse du rayon moyen du granulat

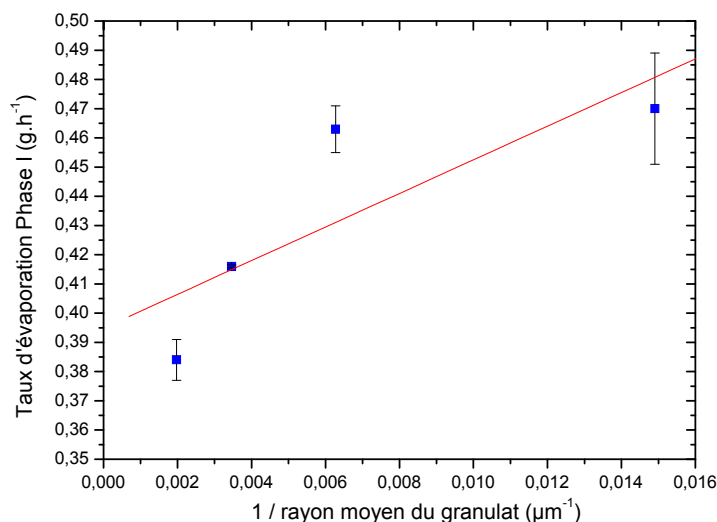


Figure 4.9. Taux d'évaporation pendant la phase I en fonction de l'inverse du rayon moyen du granulat pour les quatre mélanges de billes de verre à diamètre moyen variable et à dispersion relative constante.

(Figure 4.9). Le taux de corrélation n'est toutefois pas très élevé ($r=0,82$). De nouvelles expériences sur une plus large gamme de mélanges sont actuellement menées sous la direction de N. Shahidzadeh-Bonn afin d'explorer de manière plus approfondie ce phénomène. Une explication possible serait que la variation du diamètre moyen du granulat modifierait la géométrie de la surface d'évaporation, notamment sa rugosité, et influencerait donc le taux d'évaporation de la phase I.

La saturation critique ($\sim 7\text{-}8\%$) et le temps critique ($\sim 26\text{-}30\text{h}$) au passage de la phase I à la phase II sont eux indépendants du diamètre moyen du granulat.

2.2.3. Granulats de diamètre moyen constant et de dispersion relative variable

Les mélanges de billes de verre disponibles commercialement ont généralement une dispersion relativement faible. Pour obtenir des mélanges ayant une distribution plus large, il faut donc assembler plusieurs mélanges commerciaux dans des proportions adéquates.

Pour obtenir plusieurs mélanges à diamètre moyen constant et à dispersion relative variable, un mélange dont la granulométrie est proche de la norme EN 196-1 pour les mortiers (distribution « normalisée », diamètre des billes $80\text{-}2000\mu\text{m}$) a d'abord été reconstitué à l'aide de dix mélanges de billes commerciaux. Les mélanges de dispersion plus faible sont obtenus en n'utilisant qu'une partie de ces dix fractions.

Les caractéristiques principales des mélanges ainsi créés sont présentées dans le tableau 4.3 et leurs courbes granulométriques sont représentées sur la figure 4.10. L'augmentation de la dispersion relative des mélanges se traduit par une diminution de la pente des courbes granulométriques, alors que l'origine commune des courbes à $70\mu\text{m}$ est dû au fait que leurs diamètres moyens sont proches.

Mélanges de billes de verre [μm]	Diamètre moyen [μm]	Ecart diamètres extrêmes [μm]	Dispersion relative [%]
70-160	104	90	87
70-300	112	230	205
70-500	117	430	368
70-1180	122	1110	910
70-2000	123	1930	1575

Tableau 4.3. Caractéristiques des cinq mélanges de billes de verre à diamètre moyen constant et à dispersion relative variable.

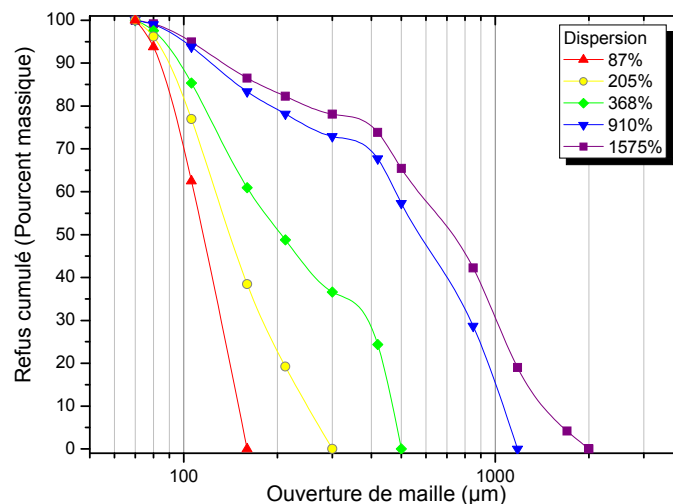


Figure 4.10. Courbes granulométriques des cinq mélanges de billes de verre à diamètre moyen constant et à dispersion relative variable.

Les mélanges 5:3v billes de verre:eau déionisée sont placés dans une boîte de Petri puis laissés sécher.

Les courbes de séchage obtenues pour les cinq mélanges de billes de verre à diamètre moyen constant et à dispersion relative variable sont présentées sur la figure 4.11, leurs valeurs caractéristiques sont résumées dans le tableau 4.4.

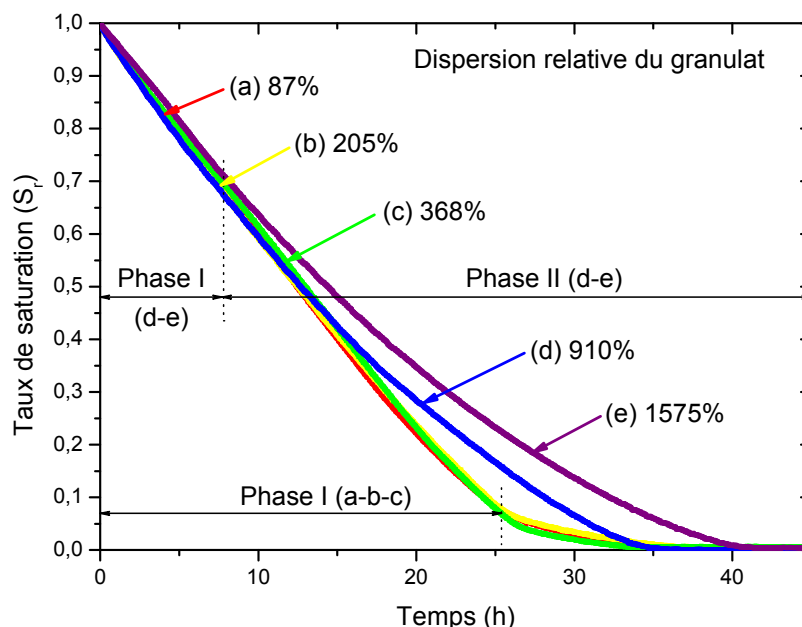


Figure 4.11. Courbes de séchage des cinq mélanges de billes de verre à diamètre moyen constant et à dispersion relative variable.

Dispersion relative [%]	Taux d'évaporation Phase I [$g \cdot h^{-1}$]	Densité de débit d'eau Phase I [$g \cdot m^{-2} \cdot h^{-2}$]	Saturation critique (S_c) [%]	Temps critique (t_c) [h]
87	$0,49 \pm 0,008$	$204,4 \pm 3,8$	$7,2 \pm 0,7$	$25,4 \pm 0,1$
205	$0,46 \pm 0,007$	$190,1 \pm 3,4$	$7,4 \pm 1,1$	$25,9 \pm 0,8$
368	$0,45 \pm 0,010$	$178,1 \pm 10,4$	$5,2 \pm 0,6$	$26,7 \pm 0,2$
910	$0,52 \pm 0,008$	$213,0 \pm 5,3$	$70,1 \pm 0,4$	$6,9 \pm 0,2$
1575	$0,47 \pm 0,010$	$193,3 \pm 4,4$	$66,7 \pm 0,1$	$9,1 \pm 0,3$

Tableau 4.4. Caractéristiques des courbes de séchage des cinq mélanges de billes de verre à diamètre moyen constant et à dispersion relative variable.

Les courbes de séchage des mélanges de billes de verre présentent toutes comme attendu une première phase I à taux d'évaporation constant. Le taux d'évaporation moyen de la phase I des cinq mélanges est de $0,48 \pm 0,03 g \cdot h^{-1}$, il n'est pas corrélé avec la dispersion relative des mélanges comme le montre la figure 4.12.

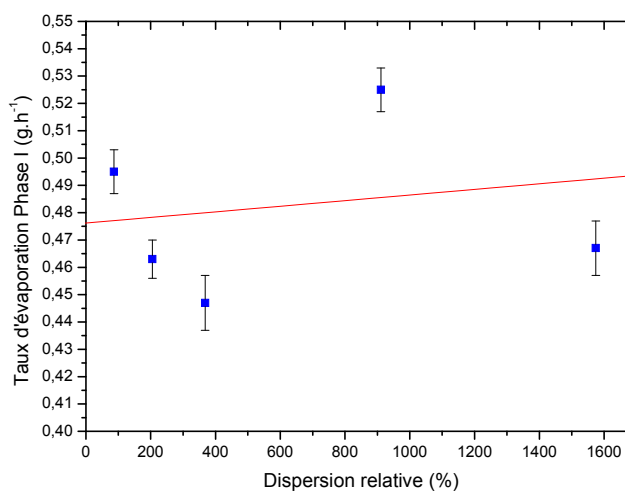


Figure 4.12. Taux d'évaporation de la phase I en fonction de la dispersion relative du granulat pour les mélanges de billes de verre à diamètre moyen constant et à dispersion relative variable. La droite de régression ($r=0,19$) illustre l'absence de corrélation entre les deux variables.

Au début de la phase II, le front d'évaporation pénètre à l'intérieur du

mélange de billes. Le taux d'évaporation devient plus faible et décroît avec le temps.

Si le taux d'évaporation de la phase I est indépendant de la dispersion du granulat, ce n'est pas le cas de sa durée (temps critique t_c) ou du taux de saturation au passage à la phase II (saturation critique S_c). Pour les trois mélanges à plus faible dispersion (87%, 205% et 368%), $t_c \sim 25\text{-}27\text{h}$ et $S_c \sim 5\text{-}7,5\%$, alors que les deux mélanges à plus forte dispersion (910% et 1575%) ont une phase I trois fois plus courte ($t_c \sim 7\text{-}9\text{h}$) à laquelle correspond une saturation critique presque dix fois plus élevée ($S_c \sim 67\text{-}70\%$).

En résumé, lorsque la dispersion relative du mélange de billes de verre augmente, il n'y a pas de variation du taux d'évaporation de la phase I mais la durée de cette phase diminue. Or la phase I a un taux d'évaporation plus élevé que la phase II. Une phase II plus longue conduit donc à une augmentation de la durée totale du séchage des mélanges lorsque la dispersion relative du granulat augmente.

2.3. Compresse kaolin-granulat-eau

Après l'étude de mélanges simples granulat-eau, une argile (kaolin) a été ajoutée à deux types de granulat. Le premier granulat est constitué de billes de verre de diamètre 90-150 μm ($d_{\text{moy}}=132\mu\text{m}$, dispersion 45%), le second est du sable dit normalisé (granulométrie conforme au standard EN196-1) avec des grains de diamètre 80-2000 μm ($d_{\text{moy}}=143\mu\text{m}$, dispersion 1346%).

L'eau et le kaolin sont d'abord mélangés puis le granulat est ajouté. La compresse est placée dans une boîte de Petri et l'ensemble est laissé sécher sur une balance.

Les courbes de séchage pour les cinq mélanges kaolin-granulat-eau, granulat-eau et kaolin-eau sont présentées sur la figure 4.13. Les valeurs caractéristiques de ces courbes sont données dans le tableau 4.5.

<i>Mélange</i>	<i>Proportions volumiques</i>	<i>Taux d'évaporation Phase I [g.h⁻¹]</i>	<i>Densité de débit d'eau Phase I [g.m⁻².h⁻²]</i>	<i>Saturation critique (S_c) [%]</i>	<i>Temps critique (t_c) [h]</i>
Sable:Eau	5:3	0,45±0,004	186,5±1,50	(*)	(*)
Billes de verre:Eau	5:3	0,47±0,019	194,5±9,1	8,3±1,2	26,6±1,1
Kaolin:Sable:Eau	1:4:3	0,55±0,008	210,6±12,5	14,0±1,3	20,5±1,2
Kaolin:Billes de verre:Eau	1:5:3	0,51±0,023	211,1±10,8	17,3±0,5	18,5±1,8
Kaolin:Eau	1:3	0,57±0,024	231,1±11,4	8,0±0,9	22,7±1,4

Tableau 4.5. Caractéristiques des courbes de séchage pour les mélanges kaolin-granulat-eau, granulat-eau et kaolin-eau pour deux granulats différents : des billes de verre (diamètre 90-150 μm) et du sable normalisé (diamètre 80-2000 μm). (*) Rupture de pente sur les courbes est très progressive, saturation et temps critiques sont difficiles à identifier.

Quel que soit le granulat, les mélanges kaolin-granulat-eau ont un comportement au séchage qui se rapproche fortement de celui du mélange kaolin-eau. Dans les deux cas, l'ajout du kaolin conduit à une augmentation du taux d'évaporation de la phase I. Cette augmentation est plus forte pour le sable, le granulat de plus grande dispersion, passant de 0,45g.h⁻¹ sans kaolin à 0,55g.h⁻¹ avec kaolin, que pour les billes de verre, le granulat de plus faible dispersion pour lequel le taux d'évaporation passe de 0,47g.h⁻¹ à

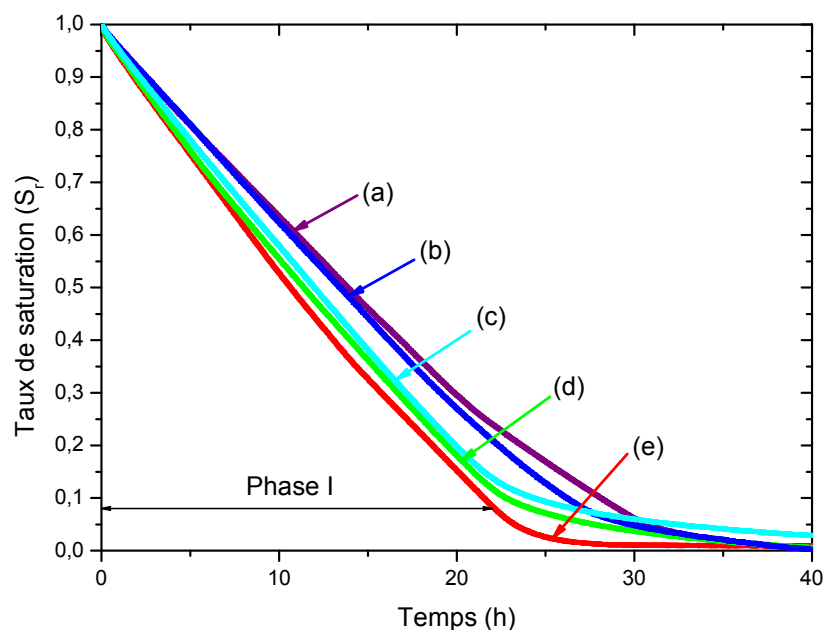


Figure 4.13. Courbes de séchage pour les mélanges (a) 5:3v Sable normalisé:Eau, (b) 5:3v Billes de verre (90-150 μ m):Eau, (c) 1:5:3v Kaolin:Billes de verre (90-150 μ m):Eau, (d) 1:4:3v Kaolin:Sable normalisé:Eau, (e) 1:3v Kaolin:Eau.

0,51g.h⁻¹. L'ajout du kaolin au mélange sable-eau élimine aussi les caractéristiques de la courbe de séchage qui étaient attribuées à la forte dispersion relative du sable (phase I courte et saturation critique élevée). Globalement, quel que soit le granulat, le séchage d'un mélange kaolin-granulat-eau est plus rapide que celui du mélange granulat-eau.

Pour les compresses kaolin-granulat-eau, les caractéristiques propres du granulat, en particulier sa granulométrie, n'influence donc quasiment pas le comportement au séchage du mélange. La pâte aqueuse de kaolin impose son propre comportement au séchage. Le granulat inerte ne joue alors un rôle que dans d'autres aspects du séchage d'une compresse, il permet par exemple de diminuer son retrait au séchage. On peut donc choisir pour une compresse le granulat le plus adapté en termes de maniabilité, mais aussi de coût et de disponibilité, sans que cela n'influence le séchage du mélange.

2.4. Compresse kaolin-cellulose-granulat-eau

Après l'étude de mélanges kaolin-granulat-eau, des fibres de cellulose (Arbocel BC1000, longueur de fibres 700 μ m) ont été ajoutées à un mélange kaolin-sable normalisé-eau. Trois rapports volumiques kaolin-cellulose ont été étudiés, respectivement 1:0,125v, 1:0,250v et 1:0,500v kaolin:cellulose.

Le kaolin et l'eau sont d'abord mélangés, puis les fibres de cellulose sont ajoutées et le mélange bien homogénéisé avant l'addition du granulat. La compresse est ensuite placée dans une boîte de Petri et laissée sécher sur une balance.

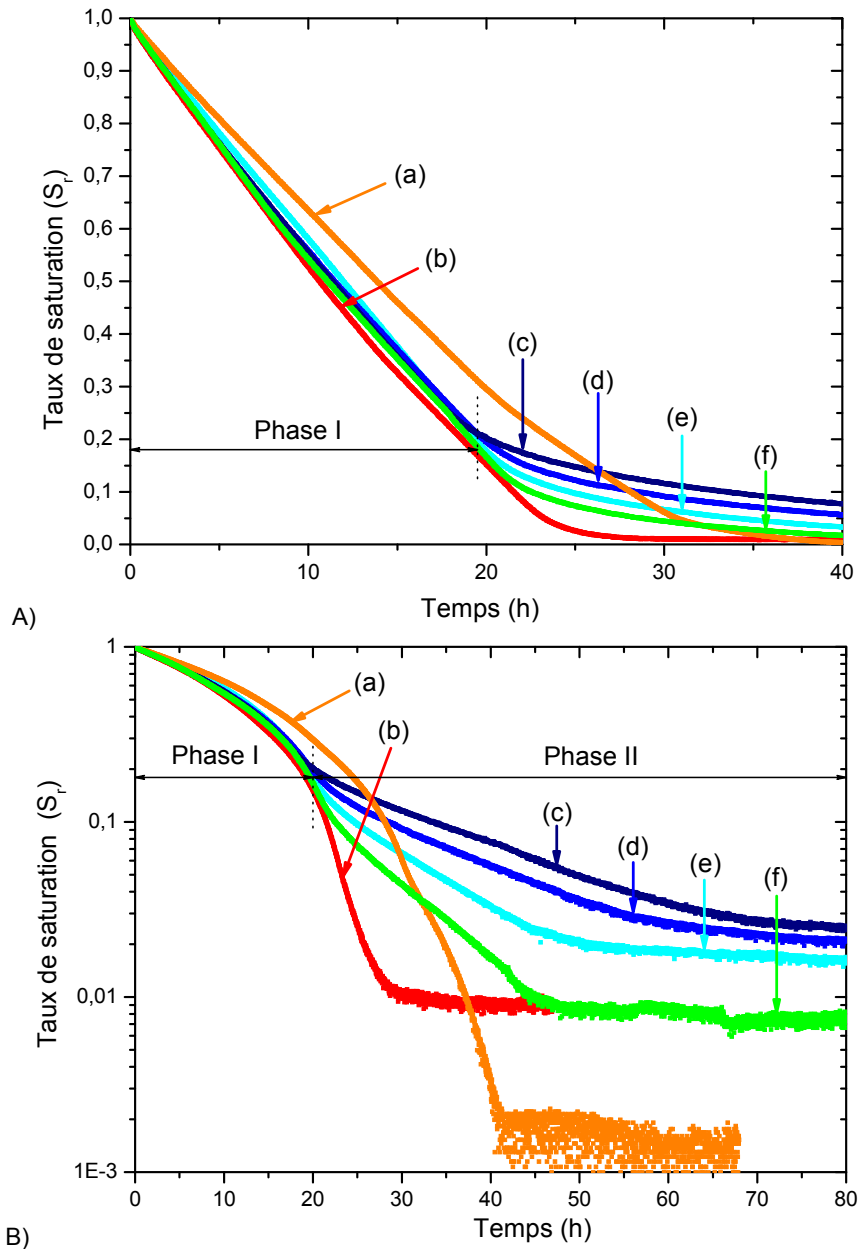


Figure 4.14. Courbes de séchage en (A) échelle linéaire et (B) échelle semi-logarithmique pour les mélanges (a) 5:3v Sable normalisé:Eau ; (b) 1:3v Kaolin:Eau ; trois mélanges Kaolin:Cellulose:Sable normalisé:Eau de rapport volumique (c) 1:0,5:4:3,3v, (d) 1:0,25:4:3,15v, (e) 1:0,125:4:3,08v ; et (f) 1:4:3v Kaolin:Sable normalisé:Eau.

Les courbes de séchage des trois compresses avec cellulose et des mélanges kaolin-sable, sable-eau et kaolin-eau fourni pour comparaison sont présentés sur la figure 4.14A. La figure 4.14B présente les mêmes données en échelle semi-logarithmique afin de mettre en valeur les différences entre ces courbes en fin de séchage.

Les valeurs caractéristiques de ces courbes sont présentées dans le tableau 4.6.

Les fibres de cellulose mélangées uniquement à de l'eau ont le plus faible taux d'évaporation pendant la phase I ($0,44\text{g.h}^{-1}$) des mélanges examinés. Ceci est peut-être dû au fait qu'une partie des molécules d'eau qui sont absorbées par les fibres de cellulose sont liées à elles par des liaisons hydrogène [Kräs93]. Cette eau n'est donc pas libre et la vitesse de séchage de la cellulose s'en trouve diminuée.

<i>Mélange</i>	<i>Proportions volumiques</i>	<i>Taux d'évaporation Phase I [g.h⁻¹]</i>	<i>Densité de débit d'eau Phase I [g.m⁻².h⁻²]</i>	<i>Saturation critique (S_c) [%]</i>	<i>Temps critique (t_c) [h]</i>
Kaolin:Cellulose:Sable:Eau	1:0,125:4:3,08	0,49±0,014	201,7±6,2	17,9±0,8	20,6±0,6
Kaolin:Cellulose:Sable:Eau	1:0,250:4:3,15	0,45±0,025	193,8±8,6	20,6±0,3	21,0±1,0
Kaolin:Cellulose:Sable:Eau	1:0,500:4:3,30	0,52±0,017	217,3±6,8	26,0±0,9	16,4±1,4
Kaolin:Sable:Eau	1:4:3	0,55±0,008	210,6±12,5	14,0±1,3	20,5±1,2
Cellulose:Eau	0,25:3	0,44	183,5	15,4	46,7
Kaolin:Eau	1:3	0,57±0,024	231,1±11,4	8,0±0,9	22,7±1,4

Tableau 4.6. Caractéristiques des courbes de séchage pour les mélanges kaolin-cellulose-sable normalisé-eau pour trois proportions de fibres de cellulose (longueur 700µm) et trois mélanges sans cellulose (kaolin-sable normalisé-eau, cellulose-eau et kaolin-eau).

Lorsque la cellulose est ajoutée à un mélange kaolin-sable-eau, celle-ci semble avoir pour premier effet de légèrement diminuer le taux d'évaporation durant la phase I. Le taux d'évaporation passe de 0,55g.h⁻¹ pour un mélange sans cellulose à des valeurs comprises entre 0,45g.h⁻¹ et 0,52g.h⁻¹ pour les mélanges avec cellulose. Cependant, il n'y a pas de relation simple entre la quantité de cellulose ajoutée et le taux d'évaporation pendant cette première phase. Le mélange ayant une proportion kaolin:cellulose de 1:0,25 est en effet celui qui présente le taux d'évaporation le plus faible (0,45g.h⁻¹) mais il n'est pas celui qui contient le plus de cellulose. Des expériences additionnelles mériteraient d'être menées pour savoir si l'ajout de cellulose diminue ou non le taux d'évaporation pendant la phase I.

La durée de la phase I (temps critique t_c) d'une compresse kaolin-sable-eau n'est pas modifiée par l'ajout de cellulose, mais son taux de saturation lors de la transition vers la phase II du séchage (saturation critique S_c), lui, augmente. Les compresses avec cellulose contiennent ainsi plus d'eau (S_c=17,9-26,0%) au changement de phase que la compresse sans cellulose (S_c=14,0%). La saturation critique est d'autant plus élevée que la quantité de cellulose est importante, passant de 17,9% pour une compresse ayant un rapport cellulose/kaolin de 0,125 à 26,0% pour celle ayant un rapport cellulose/kaolin de 0,5.

Cette augmentation de la saturation critique s'explique par les propriétés d'absorption et de rétention d'eau de la cellulose. Les fibres de cellulose sont constituées de chaînes polymériques dont la structure générale est celle de particules agrégées. Cette structure crée de nombreux pores allongés capables de contenir une large quantité d'eau [Kräs93]. Plus une compresse contient de cellulose, plus elle absorbera et retiendra une quantité d'eau importante et donc plus sa saturation critique sera élevée.

Les conséquences de l'ajout de la cellulose sur la phase II du séchage sont mises en relief par l'échelle semi-logarithmique de la figure 4.14B. Un premier effet de la cellulose est de diminuer le taux d'évaporation pendant la phase II, comme la section des courbes compris entre 20h et 45h le montre. La diminution est d'autant plus grande que la quantité de cellulose ajoutée est importante.

Le second effet porte sur le taux de saturation résiduelle de la compresse. Plus la quantité de cellulose ajoutée est importante, plus la quantité d'eau retenue dans la compresse à des temps de séchage longs augmente. Après 80h de séchage, le taux de saturation de la compresse contenant le plus de cellulose est

ainsi d'environ 2,5% alors qu'il n'est que d'environ 0,7% pour la compresse sans cellulose. Ceci s'explique à nouveau par la capacité des fibres de cellulose à retenir l'eau dans leur structure.

Globalement, l'ajout de cellulose à un mélange kaolin-sable-eau ne semble pas modifier la phase I du séchage (durée et vitesse d'évaporation), mais il diminue le taux d'évaporation de la phase II, ce qui augmente la durée totale de séchage de la compresse. Cependant, l'effet le plus important des fibres de cellulose est l'augmentation de la capacité de rétention d'eau de la compresse. Cela se traduit par une augmentation de la saturation critique et de la saturation résiduelle aux temps longs et ce d'autant plus que la quantité de cellulose ajoutée est importante.

2.5. Profils IRM des compresses au cours du séchage

Deux compresses ont également été étudiées à l'IRM au cours de leur séchage et les profils de leur teneur en eau au cours du temps ont été obtenus (Figures 4.15 et 4.16). Ces profils permettent d'appréhender spatialement le comportement au séchage d'un mélange qui ne peut être perçu que globalement à travers une courbe de perte de poids en fonction du temps.

Les mélanges étudiés sont une compresse kaolin-sable (1:4:3v Kaolin:Sable normalisé:Eau) et une compresse kaolin-cellulose-sable (1:0,5:4:3,3v Kaolin:Cellulose (fibres 700 μ m):Sable normalisé:Eau).

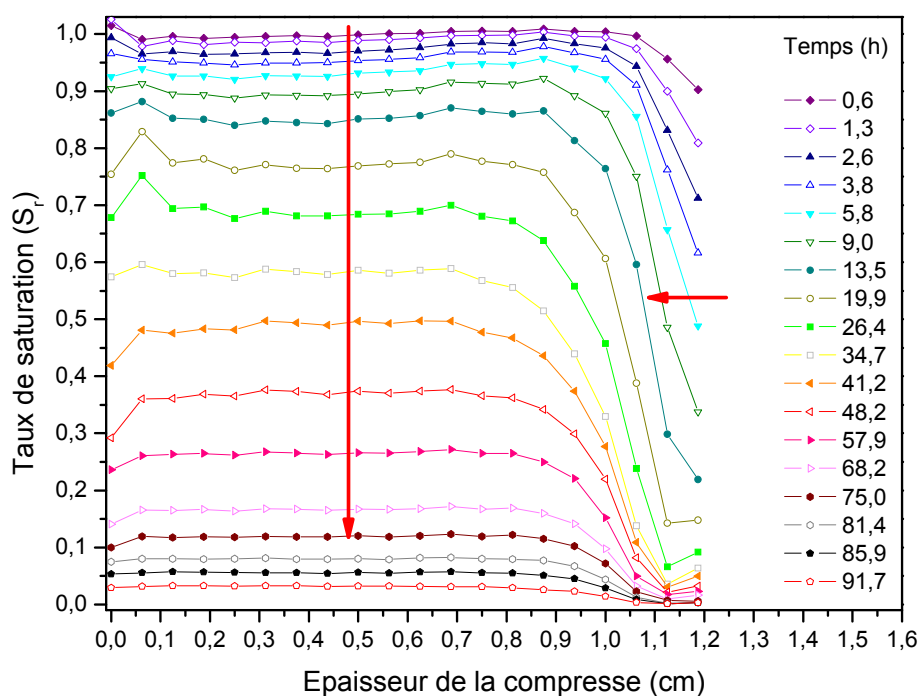


Figure 4.15. Profils IRM de la teneur en eau en fonction de la hauteur au cours du séchage pour une compresse sans cellulose de composition 1:4:3v Kaolin:Sable normalisé:Eau (HR=42,4 \pm 3,5%, T=18,7 \pm 0,2C, sans ventilation).

Chaque compresse a été laissée à l'intérieur de l'imageur pendant toute la durée du séchage, ce dernier s'est donc effectué sans ventilation et dans des conditions environnementales non contrôlées.

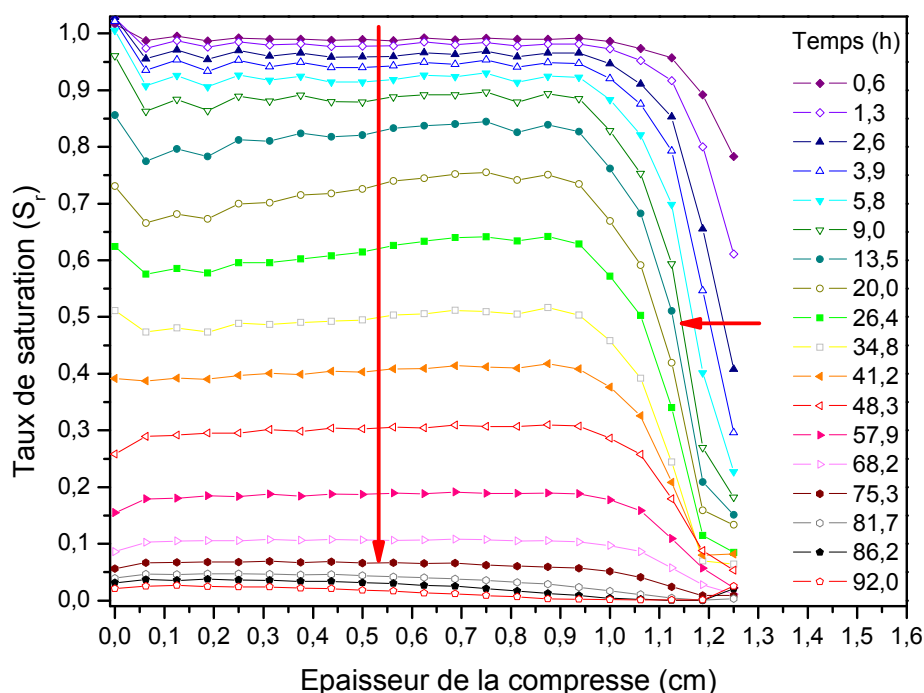


Figure 4.16. Profils IRM de la teneur en eau en fonction de la hauteur au cours du séchage pour une compresses avec cellulose de composition 1:0,5:4:3,3v Kaolin:Cellulose:Sable normalisé:Eau (HR=35,0±3,9%, T=18,1±0,2C, sans ventilation).

L'évolution des profils des deux compresses est similaire. Pendant la plus grande partie du séchage, la désaturation des compresses est globalement homogène sur toute leur épaisseur, les premiers millimètres proches de la surface exclus.

Contrairement aux expériences précédentes, la compresses avec cellulose sèche ici plus rapidement que celle sans cellulose. Ceci s'explique par la différence entre les humidités relatives pendant le séchage de la compresses avec cellulose (HR=35,0±3,9%) et sans cellulose (HR=42,4±3,5%).

Les premiers profils mettent en évidence une zone de quelques millimètres d'épaisseur à la surface des deux compresses qui se désature rapidement. Le taux de saturation à la surface passe ainsi durant les dix premières heures de 90% à 31% pour la compresses sans cellulose (KSN) et de 89% à 26% pour la compresses avec cellulose (K0,5CSN). Pendant cette période, le corps des compresses ne sèche que légèrement et de manière homogène, la teneur en eau ne diminuant que de 10,4% et 11,4% pour KSN et K0,5CSN respectivement.

On reconnaît ici le régime de séchage dit capillaire qui a été décrit par Coussot pour le séchage d'un empilement granulaire [Cous00]. On notera que dans ce modèle la saturation de l'empilement granulaire est supposée uniforme tant que l'eau parvient à la surface du milieu poreux. Une zone sèche se développe ainsi vers l'intérieur d'un matériau poreux lorsque le taux d'évaporation de l'eau à sa surface devient plus grand que le taux de réapprovisionnement par capillarité. Cependant, le nouveau taux d'évaporation décroît au fur et à mesure du retrait du front d'évaporation vers l'intérieur de la compresses jusqu'à ce qu'il devient égal au taux de réapprovisionnement par transport capillaire dans le matériau poreux. A ce moment là, le front d'évaporation, qui est situé à une faible profondeur, se stabilise. Il ne se déplace alors

quasiment plus car pendant ce régime capillaire, le taux d’approvisionnement par capillarité décroît lorsque le taux de saturation à l’intérieur du matériau diminue.

On peut cependant remarquer que pour les compresses, la pénétration du front d’air assèche la couche superficielle du matériau, puis les profils de saturation augmentent à nouveau progressivement sur une certaine épaisseur. La séparation entre la couche sèche de surface et le reste de l’échantillon n’est donc pas aussi nette que celle observée sur des empilements granulaires simples (billes de verre) dont les profils de saturation réaugmentant immédiatement en pénétrant plus en avant dans le matériau [Cous99].

En fin de séchage ($S < 0,05$), on observe sur les profils de la compresse avec cellulose (Figure 4.17b), la progression du front de séchage vers l’intérieur de la compresse. Ce régime de retrait correspond à la situation où le taux d’évaporation reste plus élevé que le taux de réapprovisionnement de l’eau par

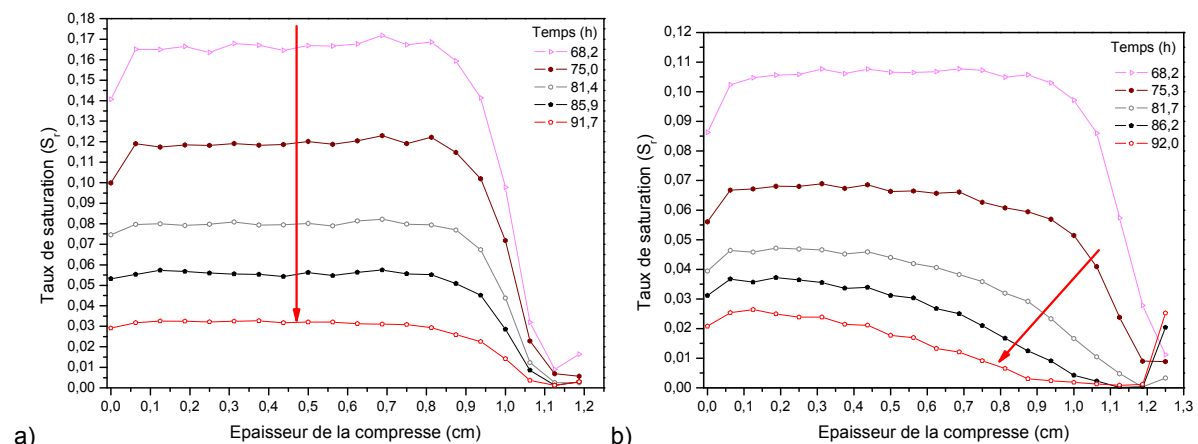


Figure 4.17. Cinq derniers profils IRM de la teneur en eau en fonction de la hauteur en fin de séchage pour deux compresses (a) 1:4:3v Kaolin:Sable normalisé:Eau ($HR=42,4\pm3,5\%$, $T=18,7\pm0,2C$, sans ventilation) et (b) 1:0,5:4:3,3v Kaolin:Cellulose:Sable normalisé:Eau ($HR=35,0\pm3,9\%$, $T=18,1\pm0,2C$, sans ventilation).

capillarité. L’eau n’est plus transportée à l’intérieur de la compresse mais s’évapore dès que le front d’évaporation l’atteint.

Un tel phénomène n’est pas observé sur les profils de la compresse sans cellulose (Figure 4.17a), même lorsque son taux de saturation devient inférieur à 0,03 (dernier profil enregistré). Il se peut qu’un gradient similaire apparaisse plus tardivement.

3. Etude du temps de relaxation longitudinale T_1

3.1. Introduction

Un instrument de résonance magnétique nucléaire mesure non seulement l’intensité du signal émis par un matériau en réponse à la perturbation magnétique induite par le champ tournant B_1 , mais aussi la durée de retour à l’équilibre une fois que la perturbation cesse. Le retour à l’équilibre est caractérisé par les temps de

relaxation longitudinale T_1 et transversale T_2 généralement exprimés en millisecondes (ms). Des détails additionnels sur la résonance magnétique nucléaire peuvent être trouvés dans l'annexe B.1.

Les temps de relaxation dépendent de la densité de protons et de l'environnement dans lequel ces derniers sont placés (proximité avec d'autres atomes, présence d'impuretés, etc.). Lorsqu'un milieu poreux est saturé d'eau, il a été établi que les temps de relaxation du proton diminuent lorsque le rayon des pores dans lesquels les molécules d'eau se trouvent décroît, du fait de la plus faible mobilité des molécules [Laga95].

Cette étude exploratoire des temps de relaxation longitudinale T_1 des compresses a pour but de voir si cette technique peut permettre d'obtenir des informations sur le réseau poreux d'une compresse à l'état humide d'une part, et sur le comportement individuel de chaque constituant lors du séchage d'une compresse d'autre part.

Dans une première étape, les composants des compresses ont été étudiés seuls afin de savoir s'ils possèdent une signature en T_1 distincte. On a ensuite cherché à partir de ces informations à caractériser la distribution de la taille des « pores » dans les mélanges. Enfin, on s'est intéressé à l'évolution des temps de relaxation T_1 au cours du séchage de deux compresses.

Quelques essais préliminaires de mesure des temps de relaxation transversale T_2 ont été également menés sur les compresses. Ces mesures ont l'avantage d'avoir un temps d'acquisition plus court que les mesures en T_1 et de ne pas inclure d'artefacts liés au montage. Malheureusement, les graphes en T_2 pour les trois compresses testées sont extrêmement similaires et ne permettent pas de différencier les mélanges. Ces essais n'ont donc pas été concluants et les mesures en T_2 n'ont pas été poursuivies.

Tous les graphes en T_1 présentés ci-après sont les graphes obtenus après soustraction du blanc correspondant à une mesure prise sans qu'aucun échantillon ni récipient ne soit présent dans l'imageur. Le blanc est donc la signature en T_1 du dispositif de montage de l'IRM qui permet de positionner l'échantillon à l'intérieur de l'électro-aimant. Le spectre en T_1 du blanc possède en particulier un pic dans la zone des 2-3ms. Il n'est pas encore clair pourquoi le dispositif de montage possède une signature IRM.

3.2. Constituants seuls et compresses kaolin-granat-eau

Le kaolin et deux granulats, du sable normalisé (granulométrie conforme au standard EN 196-1) et des billes de verre de diamètre 90-150 μ m, ont d'abord été étudiés uniquement mélangés à de l'eau. Pour les granulats, le volume d'eau a été ajusté de telle sorte qu'il n'y ait pas d'eau surnageante (située hors du réseau poreux). Les deux mélanges kaolin-granat-eau correspondants ont ensuite été examinés.

Les graphes en T_1 pour ces mélanges sont présentés sur la figure 4.18.

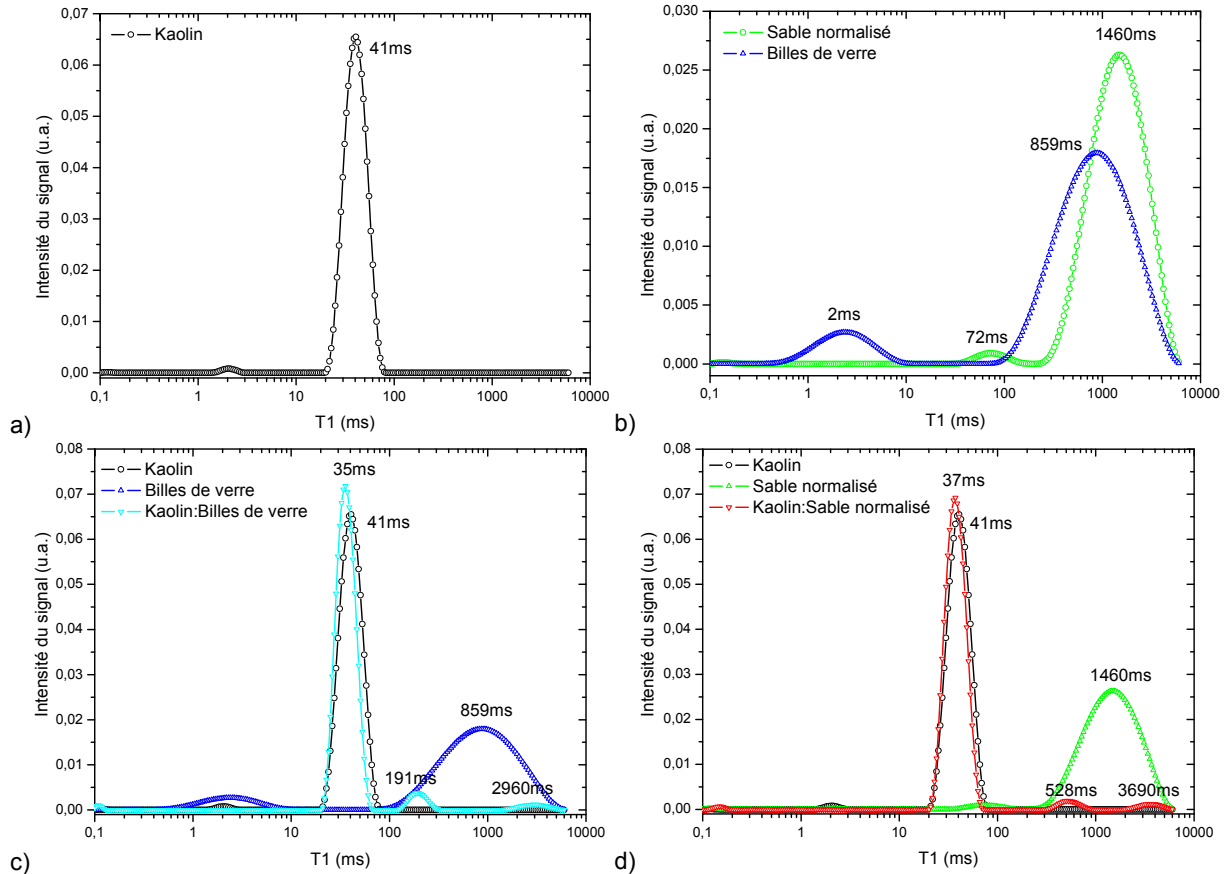


Figure 4.18. Graphes des temps de relaxation longitudinale T_1 pour les compresses (a) 1:3v Kaolin:Eau, (b) Billes de verre (90-150 μ m)-Eau et Sable normalisé-Eau, (c) 1:5:3v Kaolin:Billes de verre (90-150 μ m):Eau, Billes de verre-Eau et 1:3v Kaolin:Eau, (d) 1:4:3v Kaolin:Sable normalisé:Eau, Sable normalisé-Eau et 1:3v Kaolin:Eau.

Le mélange kaolin-eau (Figure 4.18a) possède un seul pic étroit en T_1 d'intensité maximale à 41ms. Ce pic correspond aux molécules d'eau situées entre les particules d'argile. Toutes les particules d'argile ayant des dimensions proches, toutes les molécules d'eau se trouvent dans des environnements voisins et leur temps de relaxation longitudinale est identique.

Les mélanges granulat-eau (Figure 4.18b) présentent tous les deux un grand pic dans la région des 1000ms (859ms pour les billes de verre et 1460ms pour le sable) et un pic d'intensité plus faible pour des valeurs de T_1 moins élevées (2ms pour les billes de verre et 72ms pour le sable). L'attribution de ces pics à des tailles de pores spécifiques n'est pas évidente. Le pic principal est plus étroit pour le sable normalisé que pour les billes de verre alors que sa granulométrie, et donc la distribution de taille de pores créée, est beaucoup plus large. Ceci montre que le lien entre la valeur en T_1 et la taille des pores dans lesquels se trouvent les molécules d'eau n'est pas toujours direct.

Les mélanges kaolin-granulat-eau (Figures 4.18c et 4.18d) ont une signature en T_1 très proche de celle du mélange kaolin-eau. Le pic principal de ces mélanges est le même que celui du mélange kaolin-eau. Il apparaît seulement à des valeurs de T_1 très légèrement plus faibles, 35ms pour le kaolin-billes de verre et 37ms pour le kaolin-sable au lieu de 41ms pour le kaolin seul.

Ces spectres s'expliquent par le fait que dans les mélanges kaolin-granulat-eau, les particules du granulat sont entièrement enrobées par une pâte aqueuse de kaolin. Les particules de kaolin sont de très faibles dimensions et remplissent entièrement l'espace poreux qui existait entre les particules du granulat. Le pic en T1 qui correspondait aux molécules d'eau situées entre les particules du granulat (pic vers 1000ms des spectres sans kaolin) disparaît donc et la majorité des molécules d'eau sont situées entre des particules de kaolin.

Ces résultats sont compatibles avec les observations faites précédemment sur les courbes de séchage. L'ajout de kaolin aux granulats crée des mélanges dont les caractéristiques de séchage sont très proches de celle du kaolin pur, éliminant quasiment les particularités que pouvaient avoir chaque granulat.

Deux pics d'intensité beaucoup plus faible (à 191ms et 2960ms pour les billes de verre et à 528ms et 3690ms pour le sable) apparaissent sur les spectres des mélanges kaolin-granulat-eau. Au vu de leurs emplacements, il est possible que ces deux pics aient déjà été présents sur les courbes granulat-eau sans kaolin mais qu'ils aient été masqués par le pic principal beaucoup plus intense situé vers 1000ms. Ces pics correspondent peut-être aux molécules d'eau situées directement au contact avec les particules du granulat.

3.3. Fibres de cellulose et compresses kaolin-cellulose-granulat-eau

Des mélanges cellulose-eau avec deux types de fibres de cellulose de longueur 200 μ m (Arbocel BWW40) et 700 μ m (Arbocel BC1000) ont ensuite été étudiés. Leurs spectres (Figure 4.19a) présentent, comme ceux des granulats, un pic principal dans la région des 1000ms (859ms pour les fibres de 200 μ m et 1530ms pour celles de 700 μ m) mais aussi un pic de faible intensité à des T1 plus faibles (à 2ms et 72ms respectivement). Il est probable que le plus grand pic corresponde à l'eau située entre les fibres de cellulose car ces

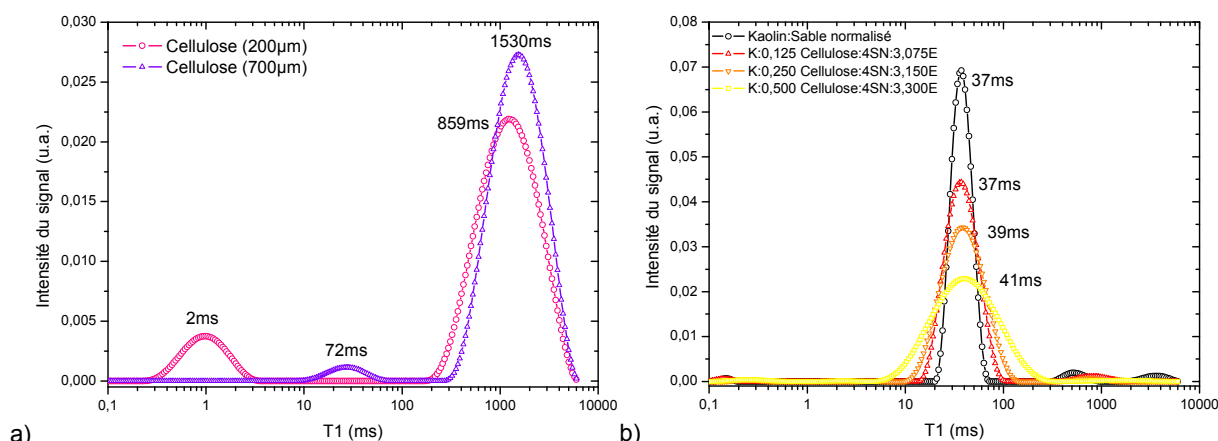


Figure 4.19. Graphes des temps de relaxation longitudinale T1 pour (a) deux compresses 0,25:3v Cellulose:Eau pour des fibres de longueur 200 μ m et 700 μ m et (b) une compresse 1:4:3v Kaolin:Sable normalisé:Eau et trois compresses Kaolin:Cellulose(fibres 700 μ m):Sable normalisé:Eau de proportions volumiques 1:0,125:4:3,075 ; 1:0,25:4:3,15 et 1:0,5:4:3,3.

molécules d'eau sont moins confinées (et donc elles ont un T1 plus élevé) et sont plus nombreuses (surface du pic plus grande) que les molécules d'eau absorbées par les fibres elles-mêmes auxquelles correspond probablement le pic d'intensité plus faible situé à un T1 plus petit.

Des fibres de cellulose (longueur 700 μ m) sont ensuite ajoutées à une compresse kaolin-sable normalisé-eau dans trois proportions kaolin:cellulose différentes : 1:0,125, 1:0,25 et 1:0,5.

Les spectres de ces mélanges (Figure 4.19b) ont tous un pic principal dont la valeur en T1 est très proche de celle du pic principal du mélange kaolin-eau. Le grand pic à 1530ms de la cellulose disparaît. Ceci s'explique par le fait que dans une compresse kaolin-cellulose-granulat, les fibres de cellulose sont enrobées par la pâte de kaolin comme les images MEB l'ont montré. Il n'a donc plus de molécules d'eau libres situées entre les fibres, d'où la disparition du pic à 1530ms de la cellulose. La majorité des molécules d'eau sont situées entre des particules du kaolin (pic à 37-41ms).

Le pic de faible intensité de la cellulose à 72ms semble également avoir disparu. Ce pic correspondait à l'eau absorbée par les fibres de cellulose. Or cette eau existe toujours dans les mélanges kaolin-cellulose-granulat comme l'ont montré les spectres EDS obtenus en cryo-MEB. En réalité, le pic à 72ms est probablement présent mais il est fortuitement situé dans la même gamme de valeur de T1 (10-100ms) que le pic principal du spectre et il est donc caché par ce dernier. Son intensité n'est probablement pas suffisamment importante pour modifier l'aspect du pic principal (présence d'un épaulement par exemple).

L'augmentation de la quantité de cellulose dans la compresse kaolin-cellulose-granulat-eau a pour effet d'accroître la largeur et l'aire du pic principal situé à 37ms. Cet accroissement est d'autant plus grand que la quantité de cellulose ajoutée est importante. Les données caractéristiques du pic principal en T1 pour les trois compresses contenant de la cellulose sont résumées dans le tableau 4.7.

<i>Compresse</i>	<i>K:SN:E</i>	<i>K:CL:SN:E</i>	<i>K:CL:SN:E</i>	<i>K:CL:SN:E</i>
Proportions volumiques	1:4:3	1:0,125:4:3,075	1:0,25:4:3,15	1:0,5:4:3,3
Rapport volumique CL/K	0	0,125	0,25	0,5
Rapport volumique CL/E	0	0,041	0,079	0,152
<i>Pic principal en T1</i>				
T1 [ms]	37,3	37,3	39	40,7
Largeur [ms]	22,2	37,7	51,3	86,9
Hauteur [u.a.]	0,0692	0,0444	0,0343	0,0229
Aire [ms×u.a.]	1,610	1,703	1,841	2,225

Tableau 4.7. Caractéristiques du pic principal en T1 d'une compresse 1:4:3v Kaolin:Sable normalisé:Eau et de trois compresses Kaolin:Cellulose(fibres700 μ m):Sable normalisé:Eau ayant des rapports cellulose/kaolin de 0,125, 0,25 et 0,5.

L'aire du pic principal est proportionnelle au nombre de molécules d'eau présentes entre les particules de kaolin. Or, l'augmentation de la quantité de cellulose dans le mélange s'accompagne d'une augmentation du volume d'eau ajouté car le rapport volume d'eau/volume total de la compresse est conservé constant dans toutes les compresses. L'augmentation de l'aire du pic reflète donc le volume plus important d'eau contenu dans la compresse.

L'augmentation de la largeur du pic principal en T1, qui est bien corrélée ($r=0,9984$) avec l'augmentation du rapport volumique cellulose/kaolin dans la compresse (Figure 4.20), est plus difficile à expliquer.

Ce pic correspond aux molécules d'eau situées entre les particules d'argile. Une augmentation de sa largeur peut correspondre à un accroissement de l'étendue de la gamme des tailles de pores de la compresse.

Un tel changement dans la distribution de taille des pores d'une compresse kaolin-cellulose (fibres 200 μm)-sable normalisé par rapport à la même compresse sans cellulose a également été observé par porosimétrie à intrusion de mercure sur des compresses sèches [Bour08b]. Cela peut correspondre à un accroissement de l'éventail des distances entre les particules d'argile existantes mais aussi peut-être à des nouveaux espaces de tailles plus variées créés entre les particules de kaolin et les fibres de cellulose.

3.4. Evolution du T1 au cours du séchage des compresses

3.4.1. Mise en œuvre

L'étude précédente a permis d'obtenir la signature caractéristique en T1 des composants seuls et de plusieurs types de compresses. Muni de cet atlas, le séchage de compresses a été étudié sur plusieurs jours afin d'observer l'évolution du spectre en T1 lorsque la teneur en eau de la compresse diminue. Cette étude peut potentiellement permettre de connaître l'évolution individuelle de la quantité d'eau située dans chaque environnement (à l'intérieur des fibres de cellulose, entre les particules de kaolin, etc.) pendant le séchage de la compresse.

Deux compresses ont été utilisées dans cette étude, une compresse kaolin-granulat (1:4:3v Kaolin:Sable normalisé:Eau) et une compresse kaolin-cellulose-granulat (1:0,5:4:3,3v Kaolin:Cellulose:Sable normalisé:Eau). Les mesures de T1 ont été faites au cours du même séchage que les profils IRM présentés précédemment dans la section 2.5 de ce chapitre.

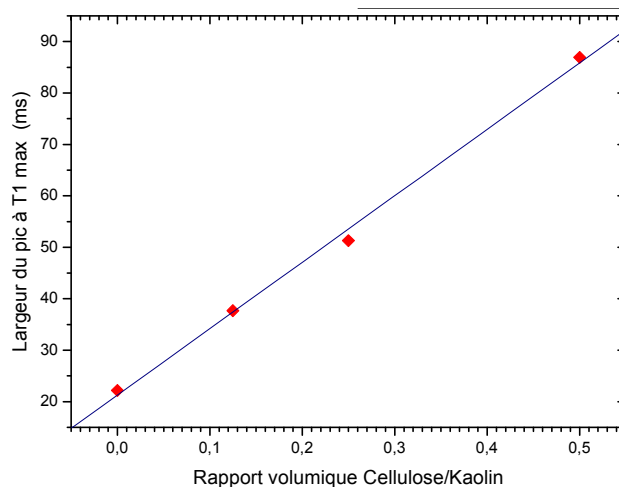


Figure 4.20. Corrélation ($r=0,9984$) entre le rapport volumique cellulose/kaolin et la largeur de pic principal (T1 max) pour les compresses kaolin-cellulose-sable normalisé-eau.

Chaque compresse a été laissée à l'intérieur de l'imageur pendant la durée du séchage, ce dernier s'est donc effectué sans ventilation et dans des conditions environnementales non contrôlées (compresse avec cellulose $HR=35,0\%\pm 3,9$, compresse sans cellulose $HR=42,4\%\pm 3,5$).

Le poids de la compresse est mesuré par pesée à l'instant initial avant sa mise en place dans l'imageur, puis après l'enregistrement du dernier spectre en T1 et enfin, après 24h dans une étuve à 120°C après la fin du séchage. La masse d'eau dans la compresse avant le premier spectre et après le dernier spectre en T1 est donc connue. La quantité d'eau dans la compresse pendant le séchage a été calculée par intégration des profils IRM puis ajustement de ces valeurs pour tenir compte de la quantité d'eau en début et en fin

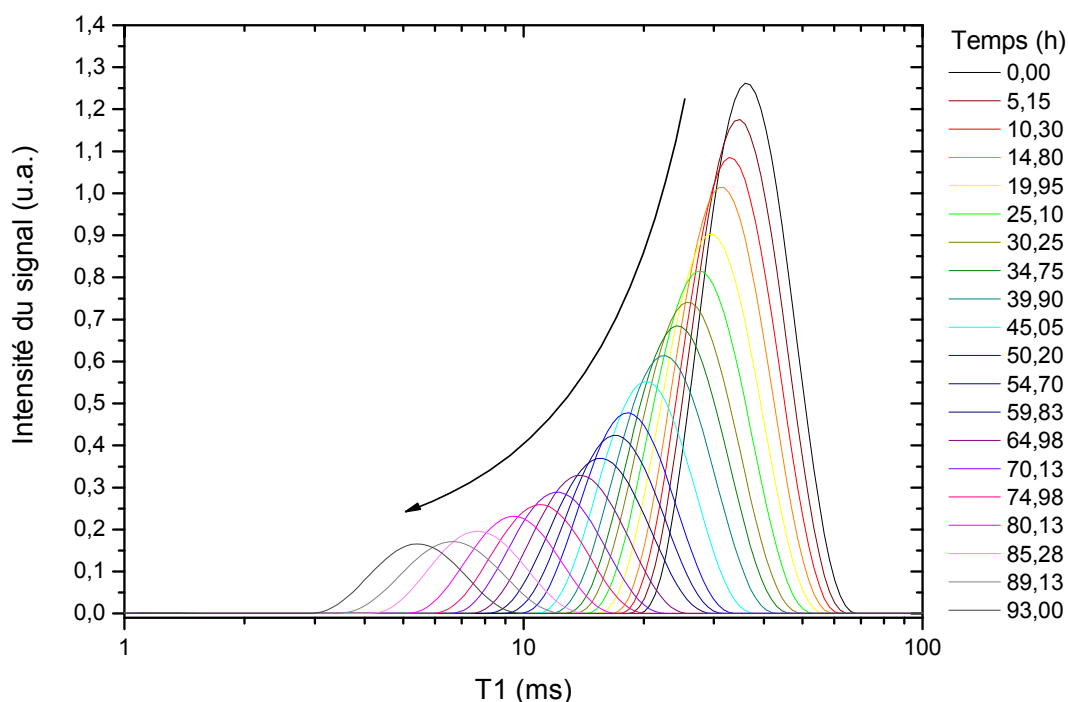


Figure 4.21. Evolution du spectre en T1 au cours du séchage de la compresse 1:4:3v Kaolin:Sable normalisé:Eau. Chaque courbe en T1 a été pondérée par la teneur en eau de la compresse au même temps.

d'expérience obtenue par pesée. Les spectres en T1 présentés ci-après sont ainsi pondérés par la teneur en eau de la compresse au moment de l'enregistrement du spectre.

3.4.2. Spectres en T1 des compresses pendant le séchage

Au cours du séchage, le pic principal de la compresse kaolin-sable-eau, précédemment attribué à l'eau située entre les particules de kaolin, se déplace vers des T1 plus faibles (Figure 4.21). La valeur maximum du pic passe de 36ms au temps initial à 5ms après 93h de séchage. Aucun autre pic n'apparaît.

Le déplacement du pic peut correspondre à un rapprochement des particules de kaolin au fur et à mesure du séchage de la compresse et donc à des molécules d'eau de moins en moins mobiles. La diminution de l'aire du pic correspond quant à elle à la diminution de la teneur en eau de la compresse.

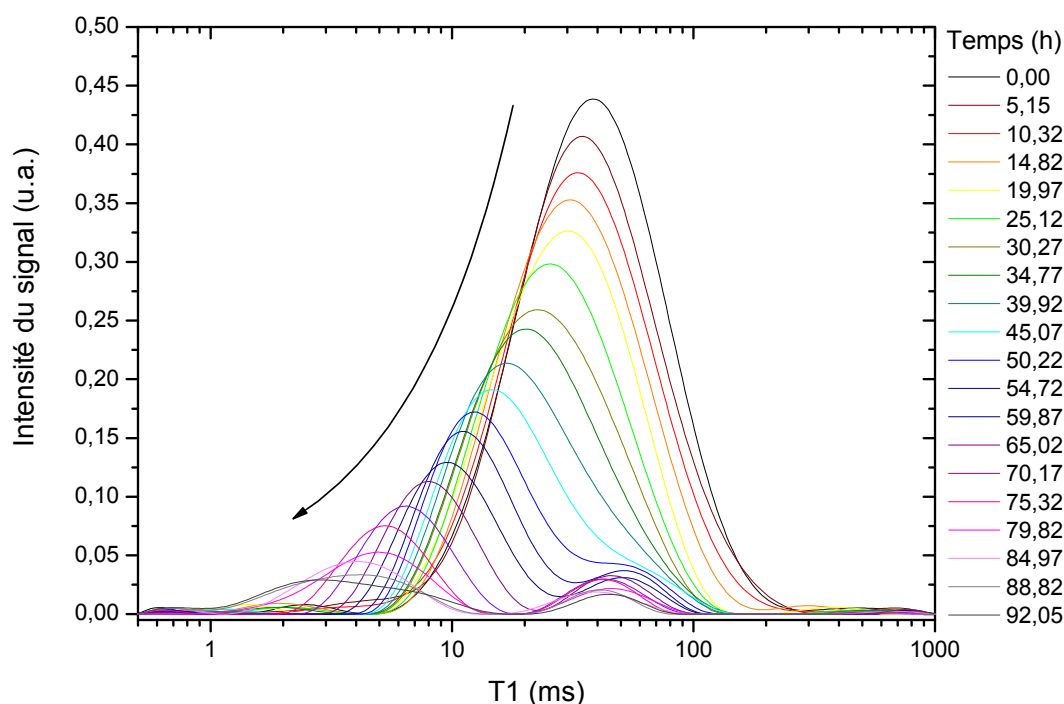


Figure 4.22. Evolution du spectre en T1 au cours du séchage de la compresse 1:0,5:4:3,3v Kaolin:Cellulose:Sable normalisé:Eau. Chaque courbe en T1 a été pondérée par la teneur en eau de la compresse au même temps.

Pour la compresse kaolin-cellulose-sable, on observe également un déplacement du pic principal vers des valeurs de T1 plus faibles au cours du séchage (Figure 4.22). Son maximum passe de 38ms à l'instant initial à 3ms après 92h de séchage. Ce déplacement peut être attribué, comme dans le cas de la compresse sans cellulose, au rapprochement des particules de kaolin au cours du séchage.

Pour ces compresses, le déplacement du pic principal permet de révéler la présence d'un pic secondaire vers 40-50ms. Ce pic se manifeste d'abord comme un épaulement du pic principal après 45h de séchage, avant de se distinguer complètement de ce dernier après environ 70h. Ces observations portent à croire que ce pic était présent dès l'instant initial mais masqué par le pic principal. Le pic secondaire ne présente pas d'évolution en T1 ou en intensité lorsque la teneur en eau de la compresse diminue contrairement au pic principal.

Par comparaison avec le spectre du mélange cellulose-eau, on peut probablement attribuer ce pic secondaire à l'eau présente à l'intérieur des fibres de cellulose. L'absence de déplacement de ce pic vers des T1 plus faibles et le maintien de son aire au cours du séchage montrent que la quantité d'eau absorbée par les fibres est conservée et que les molécules d'eau restent dans le même environnement. La géométrie des fibres n'est donc pas modifiée, c'est-à-dire que les fibres de cellulose ne sèchent pas, alors même que la teneur globale en eau de la compresse diminue. Il semblerait donc qu'au cours du séchage, c'est d'abord l'eau présente entre les particules de kaolin qui est éliminée alors que l'eau présente à l'intérieur même des fibres de cellulose est retenue plus longtemps.

Cette observation est en accord avec l'analyse des courbes de séchage qui mettaient en évidence le pouvoir de rétention d'eau des fibres de cellulose. Leur présence permettait de maintenir une teneur en eau plus élevée en fin de séchage dans une compresse avec cellulose que dans une compresse sans cellulose.

3.4.3. Corrélation entre les valeurs en T1 et la teneur en eau de la compresse

Les deux séchages précédents ont montré que le pic principal d'une compresse se déplace vers des valeurs de T1 plus faibles en même temps que sa teneur en eau diminue. La teneur en eau de la compresse peut être obtenue par pesée ou par intégration des profils IRM. Il serait cependant intéressant de voir si on peut obtenir une information sur la teneur en eau de la compresse en cours de séchage directement à partir de la valeur en T1 du pic principal.

Des spectres en T1 ont alors été enregistrés pour cinq proportions d'un mélange kaolin-eau (Figure 4.23). Il existe une bonne corrélation ($r = 0,9979$) entre les valeurs en T1 du pic principal et le rapport massique eau-kaolin des mélanges (Figure 4.24). Il est donc possible d'utiliser cette droite d'étalonnage pour obtenir le rapport massique eau-kaolin (et donc indirectement la teneur en eau) d'un mélange kaolin-eau à partir de son spectre en T1.

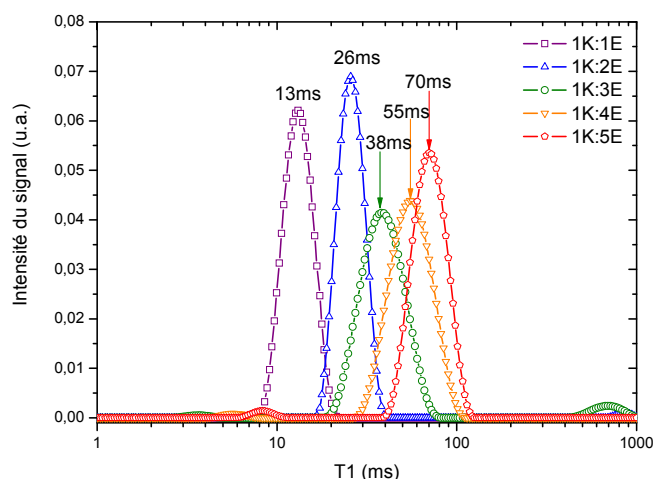


Figure 4.23. Spectres en T1 d'un mélange Kaolin-Eau pour des rapports eau/kaolin de 1, 2, 3, 4 et 5.

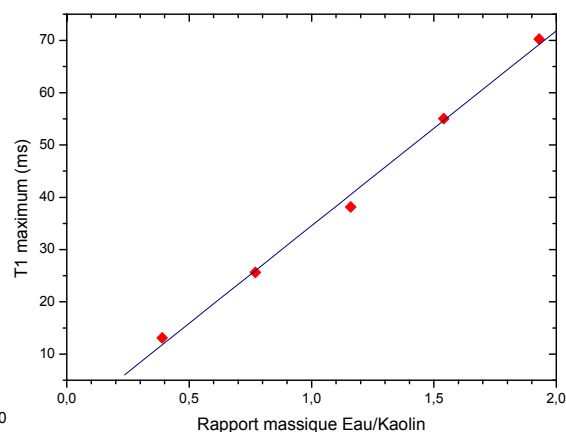


Figure 4.24. Corrélation entre le rapport massique eau/kaolin et la valeur en T1 du pic principal pour cinq mélanges kaolin-eau.

différentes teneurs en eau et pour deux compresses de composition 1:4:3v Kaolin:Sable normalisé:Eau et 1:0,5:4:3,3v Kaolin:Cellulose:Sable normalisé:Eau au cours de leur séchage.

Il reste maintenant à vérifier que la corrélation entre la valeur en T1 et la teneur en eau existe également dans des compresses contenant un granulat et de la cellulose. Une première observation de l'évolution de la valeur en T1 du pic principal et du taux de saturation de chacune des compresses au cours du séchage (Figure 4.25) montre que ces deux valeurs sont corrélées, tout du moins pendant une partie du séchage.

Pour les deux compresses étudiées pendant leur séchage, la masse d'eau contenue dans la compresse au cours du temps est obtenue par l'intermédiaire de l'intégration des profils IRM. Celle-ci permet alors de calculer le rapport massique eau/kaolin au cours du séchage.

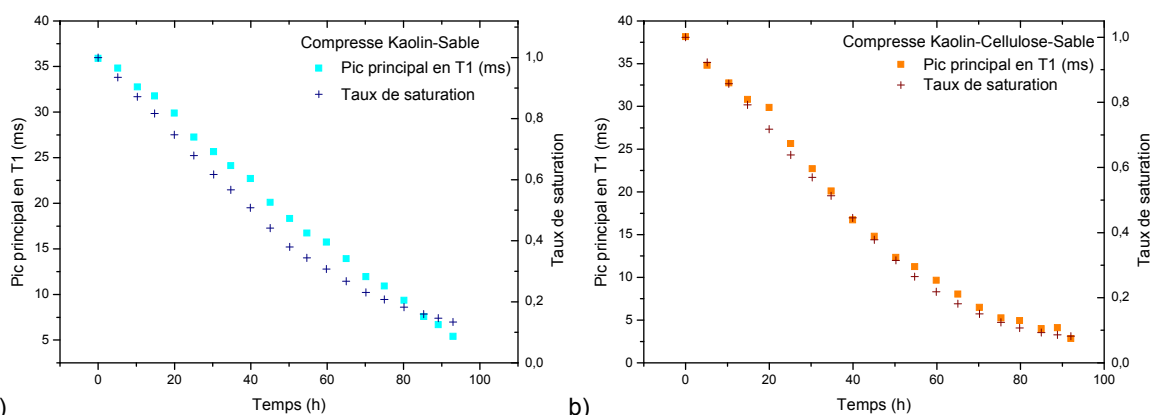


Figure 4.25. Evolution de la valeur du pic principal en T1 et du taux de saturation au cours du séchage pour les compresses (a) 1:4:3v Kaolin:Sable normalisé:Eau (b) 1:0,5:4:3,3v Kaolin:Cellulose:Sable normalisé:Eau.

La figure 4.26 illustre graphiquement la variation du pic principal en T1 et du rapport massique eau/kaolin pour les cinq mélanges kaolin-eau et les deux compresses étudiées au cours de leur séchage.

Pour la compresse kaolin-sable, la corrélation entre la valeur en T1 et le rapport eau/kaolin n'est linéaire que pendant les 50 premières heures environ ($r=0,9979$), ce qui correspond approximativement à la

première partie du séchage (phase I). La non-linéarité en fin de séchage est peut-être due au fait que le calcul par intégration des profils IRM de la masse d'eau contenue dans la compresse devient moins précis pour des teneurs en eau faibles du fait de l'augmentation du rapport signal sur bruit.

Pour la compresse kaolin-cellulose-sable, la corrélation entre la valeur en T1 du pic principal et le rapport eau/kaolin dans la compresse est linéaire ($r = 0,9983$) pendant toute la durée du séchage.

Il semblerait donc qu'il soit possible d'utiliser la valeur en T1 du pic principal pour obtenir le rapport eau/kaolin et donc la teneur en eau de la compresse pendant la première partie du séchage (rapport eau/kaolin supérieur à 0,4). La comparaison des données des compresses avec celles des mélanges kaolin-eau montre cependant que les droites de corrélation pour chaque compresse n'ont pas la même pente. La corrélation entre ces deux paramètres n'est donc pas universelle et dépend du type de compresse étudiée.

Pour un rapport massique eau-kaolin donné, la valeur en T1 du pic principal est différente pour chacun des trois mélanges étudiés (kaolin, kaolin-sable, kaolin-cellulose-sable). Or ce pic a été attribué à l'eau située entre les particules de kaolin, cela signifierait donc que ces molécules d'eau sont dans un environnement différent dans chacun de ces mélanges.

En particulier, pour un rapport eau-kaolin donné, le T1 de la compresse kaolin-sable est toujours supérieur à celui de la compresse kaolin-cellulose-sable. Les images obtenues par cryo-MEB ont montré que les compresses multi-composant peuvent être vues comme une pâte kaolin-eau dans laquelle sont insérées les particules du granulat et les fibres de cellulose. Le T1 plus élevé de la compresse sans cellulose s'explique alors par le fait qu'en présence de cellulose, une partie de l'eau est contenue dans les fibres de cellulose. La pâte kaolin-eau d'une compresse avec cellulose contient donc moins d'eau que celle d'une compresse sans cellulose, ce qui explique le déplacement du pic vers des valeurs de T1 plus faibles.

Sous réserve d'établir une droite d'étalonnage au préalable pour chaque mélange étudié, il est donc possible d'utiliser la valeur en T1 du pic principal du spectre pour en déduire le rapport eau/kaolin et donc la teneur en eau de la compresse pendant le séchage. Ceci permet d'obtenir cette valeur très rapidement sans passer par l'enregistrement de profils IRM ou sans devoir déplacer l'échantillon sur une balance pendant le séchage.

4. Perméabilité

4.1. Mise en œuvre

L'étude de la cinétique de séchage d'une compresse permet d'appréhender les phénomènes physiques qui ont lieu pendant sa désaturation. Cependant, selon les circonstances, les compresses peuvent rester entièrement saturées pendant la plus grande partie de la procédure de dessalement. Il a donc paru

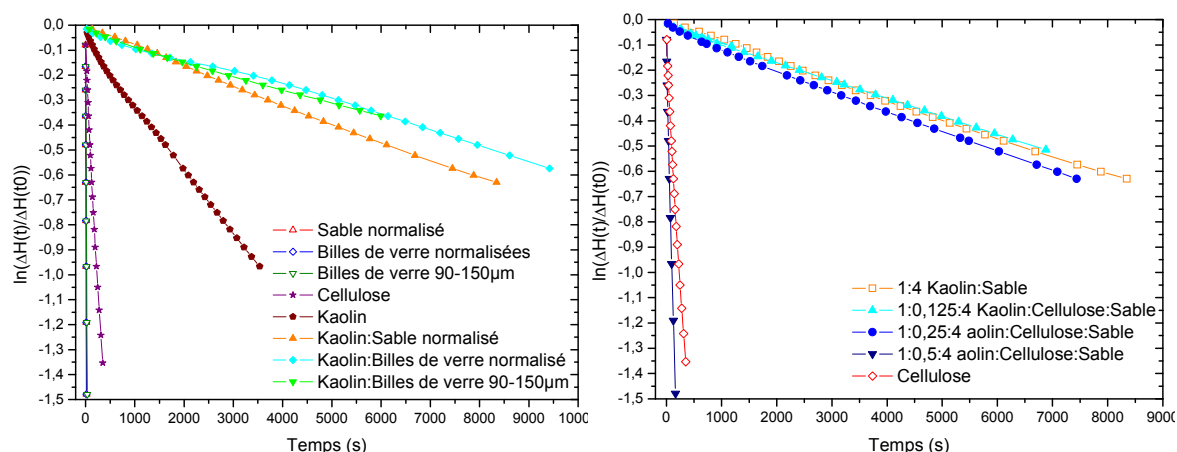


Figure 4.27. Courbes représentatives pour les différents mélanges du logarithme de la différence de charge ($\ln(\Delta h(t)/\Delta h(t_0))$) en fonction du temps. La pente de ces courbes permet de calculer la perméabilité intrinsèque des mélanges.

intéressant d'étudier aussi la perméabilité des compresses, c'est-à-dire leur capacité à laisser passer un fluide.

La procédure expérimentale suivie, détaillée au chapitre 2, section 2.5, utilise un perméamètre à charge variable. Les échantillons sont préparés puis placés dans la cellule du perméamètre et saturés en eau. La proportion initiale d'eau utilisée lors du malaxage n'est donc pas conservée. Toutes les mesures sont prises sur les échantillons saturés en eau une fois un régime stationnaire établi. Ce régime est parfois long à obtenir, en particulier pour les granulats et les fibres de cellulose seuls. Des mesures successives faites sur un même échantillon, sans modification de sa mise en place, résultent souvent en une diminution de sa perméabilité du fait de sa réorganisation (compactage). La première mesure obtenue après l'établissement du régime permanent est celle qui est retenue.

Le dispositif expérimental permet de mesurer l'écoulement à travers l'échantillon de l'eau contenue dans un long tube de faible section en fonction du temps. Au fur et à mesure que l'eau traverse le spécimen, la différence de charge ($\Delta h(t)$) entre ses deux extrémités diminue. La pente des courbes $\ln(\Delta h(t)/\Delta h(t_0))$ en fonction du temps permet de calculer la perméabilité intrinsèque de l'échantillon. Le détail des calculs a été présenté dans le chapitre 2, section 2.5.

Des courbes représentatives des différents mélanges étudiés sont présentées sur la figure 4.27. Comme l'illustrent les pentes de ces courbes, les coefficients de perméabilité varient de façon très importante selon la nature du matériau.

4.2. Constituants seuls et compresses kaolin-granulat-eau

La perméabilité intrinsèque moyenne des composants individuels des compresses (kaolin, granulat, cellulose) a d'abord été mesurée. Les trois granulats étudiés sont du sable, des billes de verre à distribution dite normalisée ($d=80-2000\mu\text{m}$, $d_{\text{moy}}=143\mu\text{m}$, dispersion 1346%) et des billes de verre de diamètre 90-

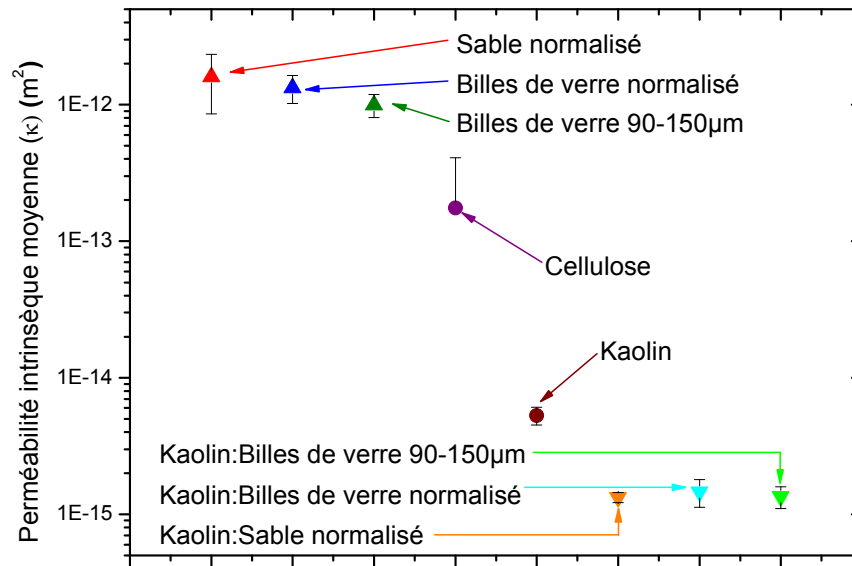


Figure 4.28. Perméabilité intrinsèque moyenne (κ) du kaolin, des fibres de cellulose (longueur 700 μm) et de trois granulats (sable normalisé, billes de verre normalisé et billes de verre de diamètre 90-150 μm) avec et sans kaolin.

150 μm ($d_{\text{moy}}=132\mu\text{m}$, dispersion 45%). Les fibres de cellulose étudiées ont une longueur de 700 μm (Arbocel BC1000). La perméabilité des trois mélanges kaolin-granulat-eau a ensuite été évaluée.

Le tableau 4.8 résume les perméabilités intrinsèques moyennes obtenues pour les différents mélanges. Les écarts-types sont parfois importants, soulignant la sensibilité des résultats à la procédure de mise en place de l'échantillon dans le perméamètre.

Mélange	Proportions volumiques de malaxage	Perméabilité intrinsèque [10^{-15} m^2]	Ecart-type [10^{-15} m^2]
Sable normalisé:Eau	5 : 3	1601,9	741,0
Billes de verre normalisé:Eau	5 : 3	1331,0	309,7
Billes de verre 90-150 μm :Eau	5 : 3	997,2	192,4
Cellulose:Eau	0,25 : 3	175,2	233,8
Kaolin:Eau	1 : 3	5,3	0,8
Kaolin:Sable normalisé:Eau	1 : 4 : 3	1,3	0,1
Kaolin:Billes de verre normalisé:Eau	1 : 5 : 3	1,5	0,3
Kaolin:Billes de verre 90-150 μm :Eau	1 : 5 : 3	1,3	0,2
Kaolin:Cellulose:Sable normalisé:Eau	1 : 0,125 : 4 : 3,08	1,5	0,1
Kaolin:Cellulose:Sable normalisé:Eau	1 : 0,250 : 4 : 3,15	2,8	2,1
Kaolin:Cellulose:Sable normalisé:Eau	1 : 0,500 : 4 : 3,30	55,7	39,7

Tableau 4.8. Perméabilité intrinsèque moyenne des constituants des compressees (kaolin, fibres de cellulose 700 μm , sable et billes de verre) et de mélanges kaolin-granulat-eau et kaolin-cellulose-granulat-eau. Les moyennes sont calculées sur trois échantillons au minimum.

Tous les granulats, quelle que soit leur nature ou leur granulométrie, ont une perméabilité intrinsèque élevée d'environ 10^{-12}m^2 , qui est caractéristique de ce type de matériau. Les fibres de cellulose ont une perméabilité dix fois plus faible ($1,75 \cdot 10^{-13}\text{m}^2$). Enfin, le kaolin a une perméabilité très basse de l'ordre de $5 \cdot 10^{-15}\text{m}^2$, valeur qui est typique d'une argile (Figure 4.28).

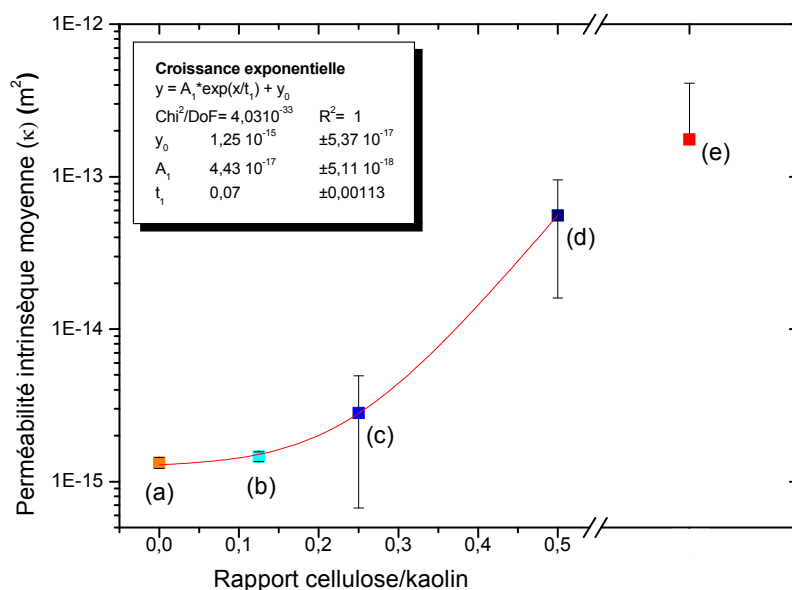


Figure 4.29. Perméabilité intrinsèque (κ) en fonction du rapport cellulose/kaolin de compresses kaolin-cellulose-sable normalisé de proportions volumiques (a) 1:0:4v (sans cellulose), (b) 1:0,125:4v, (c) 1:0,25:4v, (d) 1:0,5:4v et (e) fibres de cellulose seules (sans kaolin).

L'ajout du kaolin à un granulat diminue très fortement sa perméabilité. Quel que soit le granulat, la perméabilité d'un mélange kaolin-granulat est du même ordre de grandeur que celle du kaolin seul, environ 10^{-15}m^2 . On retrouve donc pour la perméabilité intrinsèque ce qui a déjà été observé lors du séchage, le kaolin impose ses caractéristiques aux mélanges kaolin-granulat qui deviennent donc très peu perméables.

4.3. Compresses kaolin-cellulose-granulat-eau

Des fibres de cellulose (longueur $700 \mu\text{m}$) sont ensuite ajoutées à une compresse kaolin-sable normalisé-eau dans trois proportions kaolin:cellulose différentes : 1:0,125, 1:0,25 et 1:0,5. La perméabilité de ces trois mélanges a été alors mesurée (Tableau 4.8).

L'ajout de cellulose à un mélange kaolin-sable normalisé augmente la perméabilité de la compresse qui tend alors vers celle des fibres de cellulose seules (Figure 4.29). Cet accroissement n'est pas linéaire mais croît exponentiellement en fonction du rapport cellulose/kaolin. L'addition d'une faible quantité de cellulose n'a pas d'effet significatif sur la perméabilité du mélange. La compresse 1:0,125:4 kaolin:cellulose:sable normalisé a ainsi une perméabilité de $1,5 \cdot 10^{-15} \text{m}^2$, voisine de celle ($1,3 \cdot 10^{-15} \text{m}^2$) du même mélange sans cellulose (1:4 kaolin:sable normalisé).

Les informations sur l'agencement des composants d'une compresse obtenues par cryo-MEB permettent de formuler une hypothèse pour expliquer un tel comportement.

Les images MEB de deux mélanges ayant des rapports cellulose/kaolin de 0,125 et 0,5 sont reproduites ici (Figure 4.30).

La figure 4.30a montre que si une faible quantité les fibres de cellulose est présente, elles sont noyées dans la pâte aqueuse de kaolin et isolées les unes des autres à l'intérieur du mélange. Elles ne jouent donc quasiment pas de rôle vis-à-vis de la perméabilité du mélange qui restera proche de celle d'un mélange kaolin-sable sans cellulose.

Lorsque les fibres de cellulose sont présentes dans une plus forte proportion (Figure 4.30b), chaque fibre a de fortes chances d'être en contact avec une autre fibre. Elles formeront alors un réseau interconnecté qui offrira un passage préférentiel à l'eau. La perméabilité du mélange s'en trouvera fortement augmentée. Si les fibres de cellulose sont suffisamment nombreuses, la perméabilité du mélange sera alors très proche de celle de la cellulose pure.

5. Conclusion

Plusieurs propriétés des compresses liées au transport de l'eau qui sont potentiellement importantes pour prédire leur capacité de dessalement ont été étudiées. Les matériaux choisis pour la fabrication des compresses (kaolin, fibres de cellulose et granulat) ont d'abord été caractérisés seuls, puis des mélanges de plus en plus complexes ont été examinés. Ce travail cherchait à mettre en évidence l'influence de la

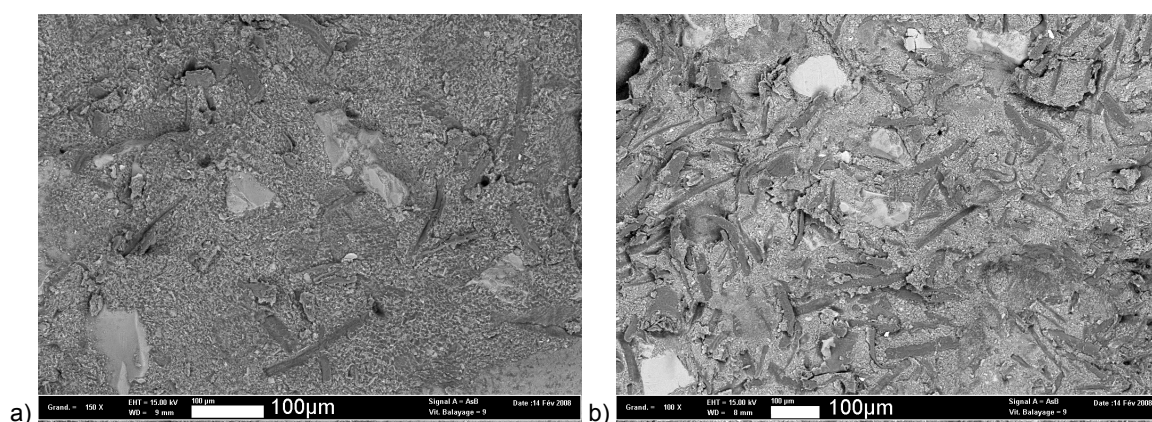


Figure 4.30. Vue générale par cryo-MEB de deux compresses Kaolin:Cellulose (700µm):Sable normalisé:Eau ayant des rapports kaolin-cellulose différents (a) 1:0,125:4:3,08v K:C:SN:E et (b) 1:0,5:4:3,3v K:C:SN:E.

formulation de la compresse sur ses propriétés globales et à séparer la contribution de chaque composant.

L'ajout de kaolin (et probablement d'une argile de façon plus générale), par la taille micrométrique de ses particules, augmente considérablement la force capillaire du mélange. Pour chacune des propriétés examinées, la présence du kaolin masque également les caractéristiques propres du granulat. Ainsi, quelle que soit la nature (sable ou billes de verre) et la granulométrie du granulat, la pâte aqueuse de kaolin impose la plupart de ses caractéristiques aux mélanges kaolin-granulat-eau

L'addition de fibres de cellulose à un mélange kaolin-granulat-eau ralentit son séchage. Ceci est dû à la forte rétention de l'eau absorbée par les fibres de cellulose même lorsque la teneur en eau dans le mélange devient faible (phase II du séchage). L'addition de cellulose augmente aussi la perméabilité d'une compresse qui peut alors atteindre celle de la cellulose pure si suffisamment de fibres sont ajoutées au mélange.

Finalement, quel que soit le type et la distribution de taille de grains du granulat inerte utilisé, ce dernier n'influence pas le séchage ou la perméabilité de la compresse. Il pourra donc être choisi sur d'autres critères. Le granulat joue cependant des rôles secondaires importants dans une compresse de dessalement. Par sa stabilité dimensionnelle il contribue à limiter le retrait au séchage du mélange, ce qui aide à la bonne adhésion de la compresse au substrat. Le choix d'un granulat peut aussi influencer la densité de la compresse (en particulier si des granulats creux sont utilisés), décroître son coût ou améliorer sa maniabilité.

Il serait intéressant dans le futur de continuer à travailler sur des compresses multi-composant en élargissant la gamme des matériaux étudiés, en particulier en utilisant des granulats à porosité ouverte de type Poraver qui, eux, pourront influencer les propriétés de séchage de la compresse.

En ce qui concerne la formulation des compresses, seule l'étude de la variation du rapport kaolin/cellulose a été menée dans ce travail. Il paraît important de continuer à s'intéresser à l'influence des proportions des composants sur les propriétés des compresses afin de pouvoir optimiser la formulation d'une compresse en vue d'obtenir exactement les propriétés désirées.

Les chapitres 3 et 4 se sont intéressés aux éléments d'un système de dessalement, le substrat, le sel et la compresse, pris individuellement. La première partie du travail, consacrée à l'étude des matériaux poreux modèles, a permis de mieux connaître les caractéristiques du substrat et de maîtriser le processus de salage artificiel des échantillons qui seront utilisés dans les expériences de dessalement. La deuxième partie du travail s'est intéressée à l'influence de la formulation d'une compresse sur ses propriétés propres indépendamment de tout substrat et de tout sel.

La troisième partie de ce travail, présentée dans le chapitre suivant, rassemble ces éléments pour étudier le processus de dessalement lui-même. Une compresse sera appliquée sur un échantillon poreux modèle artificiellement contaminé par du chlorure de sodium. Le processus de dessalement sera suivi au cours du temps puis la quantité de sel extrait par la compresse quantifiée.

L'objectif reste de comprendre les relations qui existent entre l'efficacité du dessalement d'une part et les données du système : le substrat, le sel, la compresse et les conditions de dessalement, d'autre part.

Chapitre 5

Dessalement par compresse d'échantillons poreux modèles

Après s'être intéressé séparément au matériau poreux modèle et aux compresses dans les chapitres précédents, ces éléments sont rassemblés pour les expériences de dessalement présentées dans ce chapitre. L'objectif est alors de comprendre la relation entre les différents éléments d'un système de dessalement et l'efficacité d'un tel traitement.

Comme la revue de la littérature l'a montré, la très grande majorité des études portant sur le dessalement par compresse n'évaluent son efficacité qu'à posteriori, par la mesure de la quantité de sel extrait du matériau poreux par la compresse et/ou par l'évaluation de la baisse de la teneur en sels dans le matériau. Pour le sel extrait par la compresse, le résultat est rapporté soit en valeur absolue (masse de sel) soit par rapport à la quantité de sel présent dans le matériau avant dessalement (pourcentage de sel extrait).

Une des originalités de ce travail de recherche est l'utilisation de l'imagerie par résonance magnétique (IRM) pour d'obtenir des informations au cours du processus de dessalement de façon non destructive. En particulier, il est possible par cette technique de connaître la distribution spatiale de l'eau dans le système échantillon poreux-compresse. Ces informations approfondies et en temps réel sur le comportement au séchage du système qu'apporte l'IRM fournissent ainsi le lien entre les éléments individuels du système et le résultat final du traitement, lien qui fait généralement défaut dans la plupart des études.

La nouveauté de l'étude par IRM du dessalement par compresse a obligé une mise au point approfondie de la procédure expérimentale. Celle-ci sera d'abord détaillée afin de justifier les choix expérimentaux qui ont été faits. L'étude IRM du comportement de plusieurs systèmes échantillon salé-compresse pendant le dessalement sera ensuite exposée. Enfin, l'évaluation de l'efficacité du dessalement pour ces systèmes par l'intermédiaire de la quantification du sel contenu dans la compresse sera rapportée. On s'attachera alors à comprendre la relation entre le comportement au séchage d'un système et l'efficacité du dessalement, avant d'évoquer des pistes de travail futures.

1. Mise au point de la procédure expérimentale

Un certain nombre d'aspects de la procédure expérimentale ont nécessité une mise au point initiale avant de pouvoir entamer les expériences de dessalement à proprement dites. Deux points ont été particulièrement étudiés : la question de l'utilisation d'une couche de séparation entre la compresse et l'échantillon poreux et celle du pré-mouillage de l'échantillon avec de l'eau avant l'application de la compresse.

1.1. Procédure expérimentale initiale

La mise au point de la procédure expérimentale a été effectuée sur deux échantillons poreux modèles non salés, H2 et B2, en utilisant des compresses de composition 1:5:3v Kaolin:Billes de verre:Eau. Les caractéristiques des deux échantillons utilisés sont résumées dans le tableau 5.1.

	<i>Porosité moyenne</i> [%]	<i>Hauteur moyenne</i> [cm]	<i>Diamètre de la face</i> <i>d'évaporation [cm]</i>	<i>Masse sèche</i> [g]	<i>Volume poreux</i> [cm ³]
H2	40,6	4,31	4,79	107,30	33,21
B2	40,9	4,52	4,93	123,90	35,64

Tableau 5.1. Caractéristiques des échantillons poreux modèles utilisés pour la mise au point de la procédure de dessalement.

La procédure expérimentale initialement utilisée commence par le séchage de l'échantillon à l'étuve à 120°C pendant 24 heures. Avant qu'il ne soit totalement refroidi, les bords et le bas de l'échantillon sont recouverts de deux couches de Parafilm, ne laissant que sa face supérieure libre. La chaleur résiduelle de l'échantillon après son passage à l'étuve permet une meilleure adhésion du Parafilm aux billes de verre.

L'échantillon est ensuite placé dans un porte-échantillon en polypropylène, matériau non magnétique et donc invisible à l'IRM. L'échantillon est positionné telle manière à ce que sa face supérieure soit située 1,5cm en dessous du haut du porte-échantillon (Figure 5.1). La compresse est appliquée à la spatule dans le volume ainsi créé (épaisseur 1,5cm). Ce dispositif assure un séchage unidirectionnel pendant le dessalement.

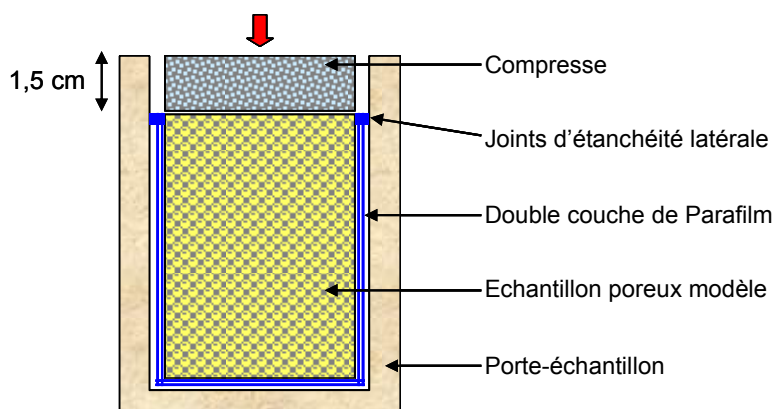


Figure 5.1. Schéma du montage expérimental initialement utilisé dans la procédure de dessalement par compresse.

L'ensemble échantillon poreux-compresse est alors positionné dans l'imageur par résonance magnétique nucléaire. Un profil de la teneur en eau dans l'échantillon et la compresse (temps d'acquisition 4min22s) est enregistré à intervalle de temps régulier. Après chaque profil, des images de la distribution de l'eau sont enregistrées. Pour minimiser le temps d'acquisition, des images 2D de trois sections verticales parallèles sont obtenues au lieu d'une distribution spatiale 3D complète (temps d'acquisition pour les trois tranches 4min57s). Le premier profil est obtenu environ 5 minutes après l'application de la compresse sur l'échantillon. Cette durée incompressible correspond au temps nécessaire pour effectuer les réglages finaux de l'IRM.

Lors des essais préliminaires nécessaires à la mise au point de la procédure expérimentale, les échantillons sont maintenus dans l'imageur pendant toute la durée de l'expérience. Le séchage s'effectue donc sans ventilation, dans un environnement non contrôlé en humidité relative et température mais relativement stable. La plupart de ces essais ne sont pas menés jusqu'au séchage complet du système.

1.2. Couche de séparation

Dans le montage expérimental initial, aucune couche de séparation n'est interposée entre la compresse et l'échantillon poreux. Une couche de séparation n'est généralement utilisée que dans deux cas précis. Soit pour éviter d'endommager la surface d'un matériau poreux fragile (peintures murales, pierre très détériorée, etc.) lors du retrait de la compresse, soit pour éviter de laisser des résidus de compresse sur le matériau à dessaler, dans une préoccupation essentiellement esthétique.

Il existe cependant un autre point plus rarement évoqué pour justifier l'utilisation d'une couche de séparation. La possibilité que les particules les plus fines de la compresse, comme les particules d'argiles, pénètrent dans le réseau poreux du matériau et bouchent en partie les pores, ce qui diminuerait fortement l'efficacité des compresses appliquées ultérieurement.

1.2.1. Expériences sans couche de séparation

Afin de déterminer si une couche de séparation est nécessaire, plusieurs compresses sont appliquées successivement sur l'échantillon B2. Les profils IRM initiaux (5min après l'application de la compresse) successifs sont présentés sur la figure 5.2.

La première application utilise une compresse kaolin-billes de verre (formulation 1:5:3v K:VN:E). Un film plastique est placé entre l'échantillon sec et la compresse pour le premier profil IRM afin de localiser aisément par la suite l'interface échantillon poreux-compresse. Le pic très élevé situé sur la partie droite du profil (maximum hors graphe à $\theta=0,86$) correspond à l'eau libre surnageante à la surface de la compresse. Le film plastique est ensuite retiré et le profil initial de la première application est enregistré (Figure 5.2, profil b). Il montre la pénétration d'une partie de l'eau initialement contenue dans la compresse dans les

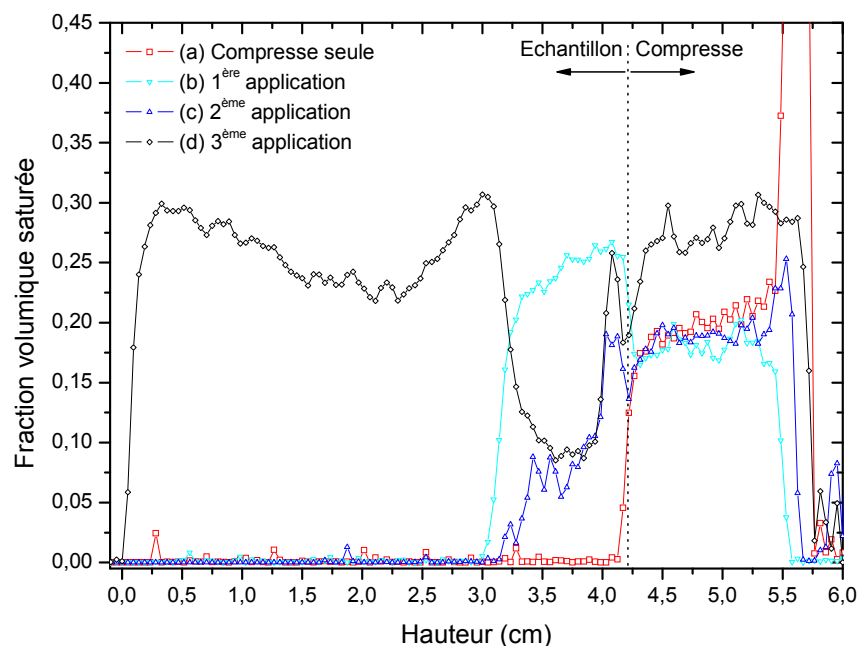


Figure 5.2. Profils IRM initiaux du système échantillon B2-comprime lors de trois applications successives (a) compresse seule, un film plastique étant placé entre l'échantillon sec et la compresse, (b) 1^{ère} application (comprime 1:5:3v K:VN:E), (c) 2^{ème} application (comprime 1:5:3v K:VN:E), (d) 3^{ème} application après nettoyage de l'échantillon aux ultra-sons (comprime 1:5:3v K:V₉₀₋₁₅₀ μ m:E, avec pré-mouillage).

1,5cm supérieurs de l'échantillon. L'ensemble est laissé sécher dans l'imageur pendant environ 100 heures (fin de la phase I du séchage).

Le système est ensuite démonté, l'échantillon mis à l'étuve, puis l'ensemble est réassemblé en suivant la même procédure que précédemment. Le profil IRM initial lors de cette deuxième application (Figure 5.2, profil c) montre qu'une quantité d'eau beaucoup plus faible pénètre dans l'échantillon, représentant seulement 37% du volume qui avait été transporté dans le matériau lors de la première application.

Après 5 heures, l'eau a pénétré un peu plus en profondeur pour atteindre la même profondeur maximale que lors de la première application (environ 1,5cm) mais le volume total d'eau dans l'échantillon n'est pas sensiblement modifié. Cette forte diminution du volume d'eau pénétrant dans l'échantillon s'explique par le colmatage des pores de la surface de l'échantillon qui est directement en contact avec la compresse. L'ensemble est laissé sécher dans l'imageur pendant environ 90 heures (fin de la phase I du séchage).

Le système est démonté et l'échantillon placé dans de l'eau déionisée dans une cuve à ultra-sons pour essayer d'éliminer les particules de kaolin colmatant les pores de sa face supérieure. L'eau déionisée est remplacée plusieurs fois au cours du nettoyage. Celui-ci est arrêté lorsque l'eau de nettoyage n'est plus troublée par des particules de kaolin. L'échantillon est alors mis à l'étuve puis le système réassemblé comme précédemment. Avant l'application de la compresse, l'échantillon ($\phi_{\text{moy}}=40,9\%$) est pré-mouillé avec un volume d'eau ($16,6\text{cm}^3$) correspondant au volume poreux des 2cm supérieurs de l'échantillon. Une fois l'eau de pré-mouillage absorbée, une compresse de composition 1:5:3v K:V₉₀₋₁₅₀ μ m:E est appliquée.

Le profil IRM pris 5min après la troisième application de compresse (Figure 5.2, profil d) met en évidence une zone de l'échantillon, située entre 3cm et 4cm de hauteur, dont la teneur en eau est presque trois fois moindre ($\theta_{\min}=0,09$) que celle du reste de l'échantillon. Cette zone correspond à la zone de faible pénétration de l'eau observée lors de la deuxième application. Celle-ci est également nettement visible sur les coupes verticales de l'ensemble compresse-échantillon obtenues par IRM (Figure 5.3).

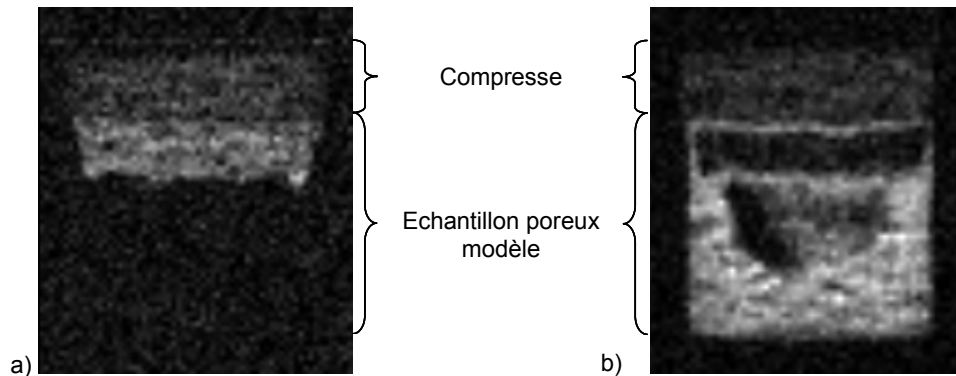


Figure 5.3. Coupes verticales centrales du système échantillon B2-compresse obtenues par IRM 5min après l'application de la compresse (a) 1^{ère} application (compresse 1:5:3v K:VN:E), (b) 3^{ème} application (compresse 1:5:3v K:V_{90-150µm}:E, avec pré-mouillage) après nettoyage de l'échantillon aux ultra-sons entre la deuxième et la troisième application. Le gradient de gris reflète la teneur en eau, de blanc pour la teneur la plus élevée à noir pour la plus basse.

Le nettoyage de l'échantillon aux ultra-sons n'a donc pas été suffisant pour éliminer toutes les particules de kaolin qui colmataient les pores de la face supérieure de l'échantillon. Cette expérience préliminaire montre que pour les types de matériau poreux et de compresse utilisés dans les expériences, il est nécessaire d'utiliser une couche de séparation entre la compresse et l'échantillon.

1.2.2. Application d'une couche de séparation

Le choix a été fait d'utiliser comme couche de séparation un tissu polyamide type Nycom PA (Buisine, Clermont de l'Oise, France) ayant une ouverture de maille de 0,5 µm. Cette dimension représente un compromis entre la nécessité de retenir les particules de kaolin (62% des particules ont un diamètre supérieur à 0,5µm) et l'impératif de ne pas entraver trop fortement les phénomènes de transport. Le filtre est placé sur la surface supérieure de l'échantillon et débord largement le long de ses parois latérales afin d'assurer qu'aucun endroit la compresse n'est en contact direct avec l'échantillon poreux pendant le dessalement. Au niveau de la surface supérieure de l'échantillon, l'espace entre le bord extérieur de l'échantillon muni du filtre et le bord intérieur du porte-échantillon est scellé afin d'éviter toute fuite d'eau latérale.

Des expériences sont alors menées sur quatre échantillons pour évaluer l'impact de la présence du filtre sur la pénétration de l'eau dans le matériau poreux. Un volume d'eau fixe est appliqué sur la face supérieure de l'échantillon à l'aide d'un pulvérisateur. Un profil IRM de la teneur en eau dans l'échantillon ainsi que les images de trois coupes verticales sont alors enregistrés environ 5min après l'application de

l'eau. Cette opération est effectuée deux fois pour chaque échantillon, en l'absence puis en présence du filtre. A l'exception du filtre, la préparation des échantillons est identique dans les deux cas : séchage à l'étuve pendant 24 heures, mise en place des deux couches de Parafilm sur les parois latérales et la face inférieure de l'échantillon, placement dans le porte-échantillon et scellement de l'espace entre l'échantillon et la paroi intérieure du porte-échantillon.

La figure 5.4 présente les profils IRM pris cinq minutes après l'application de l'eau (environ 12cm^3) pour deux échantillons (H7 et H8) avec et sans filtre. Dans les deux cas, la totalité de l'eau a pénétré dans l'échantillon après 5min. Cependant, en l'absence de filtre l'eau reste concentrée dans la partie supérieure de l'échantillon (les premiers 4cm pour H7, 3cm pour H8). Dans cette zone la teneur en eau est quasi-identique en tout point.

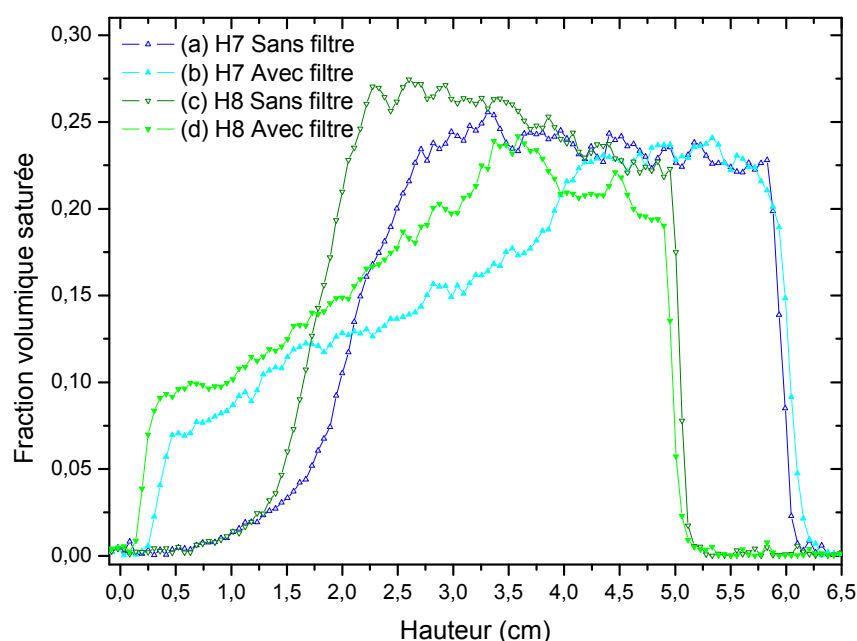


Figure 5.4. Profils IRM des échantillons H7 et H8 5min après l'application d'un volume d'eau correspondant au volume poreux de leurs 1,5cm supérieurs, en présence et en l'absence d'un filtre à la surface de l'échantillon.

L'ajout du filtre a pour effet principal de favoriser la pénétration de l'eau plus en profondeur. Dans les deux cas elle atteint alors le bas de l'échantillon. Dans cette situation, la teneur en eau dans l'échantillon décroît avec la profondeur. Les images IRM correspondant à ces profils (Figure 5.5) montrent également que la distribution de l'eau sur une section horizontale se fait de manière moins homogène. En effet, à une hauteur donnée, des zones à teneur en eau plus élevée (zones plus claires sur les images) coexistent avec des zones presque sèches (zones sombres).

La présence du filtre semble ainsi favoriser la pénétration de l'eau le long de chemins préférentiels. Cet effet peut être très marqué comme le montre les images IRM de l'échantillon T6 (Figure 5.6). La hauteur de cet échantillon étant environ double des précédents, le volume d'eau introduit a été multiplié par deux (soit environ 24cm^3). Comme auparavant, la présence du filtre augmente la profondeur de pénétration de l'eau au détriment de l'homogénéité de sa distribution.

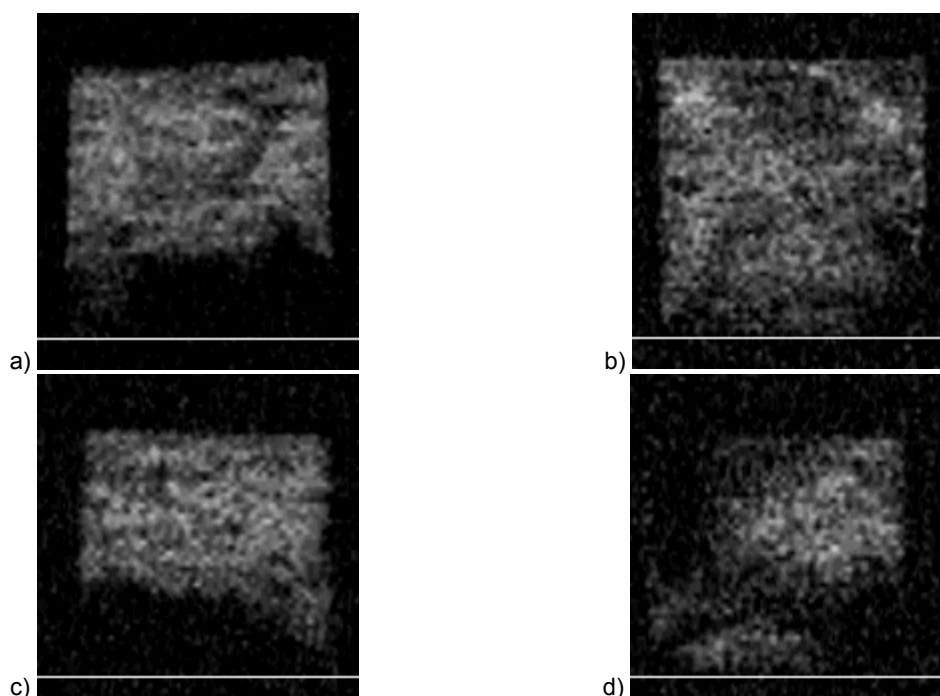


Figure 5.5. Coupes verticales centrales des échantillons obtenues par IRM 5min après application de l'eau (a) H7 sans filtre, (b) H7 avec filtre, (c) H8 sans filtre, (d) H8 avec filtre. La ligne blanche horizontale marque le niveau de la base de l'échantillon. Le gradient de gris reflète la teneur en eau, de blanc pour la teneur la plus élevée à noir pour la plus basse.

La présence d'une couche de séparation a également un autre effet sur la distribution de l'eau dans le système. Elle altère la continuité hydraulique entre l'échantillon poreux et la compresse comme le montre un profil représentatif (Figure 5.7). Ce profil initial met bien en évidence une diminution d'environ un tiers de la teneur en eau à l'interface entre les deux matériaux. Cette baisse n'était pas observée sur des échantillons non munis de filtre (Figure 5.2, profil b par exemple). On peut probablement l'attribuer au fait qu'il existe, à l'interface, des zones où la couche de séparation est décollée du matériau poreux. A ces endroits le transport d'eau liquide, et donc le transfert des ions dissous, vers la compresse est interrompu, ce qui devrait diminuer l'efficacité du dessalement.

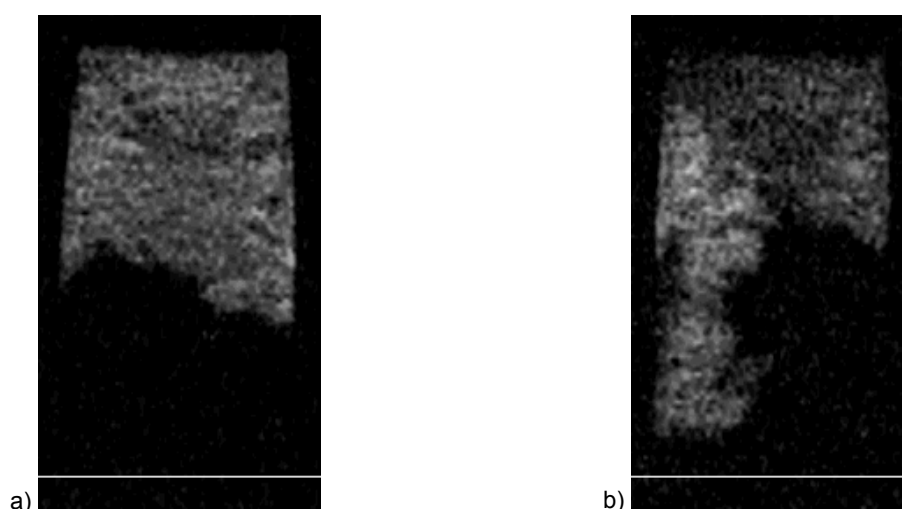


Figure 5.6. Coupes verticales centrales de l'échantillon T6 obtenues par IRM 5min après application d'eau (a) sans filtre, (b) avec filtre. La ligne blanche horizontale marque le niveau de la base de l'échantillon. Le gradient de gris reflète la teneur en eau, de blanc pour la teneur la plus élevée à noir pour la plus basse.

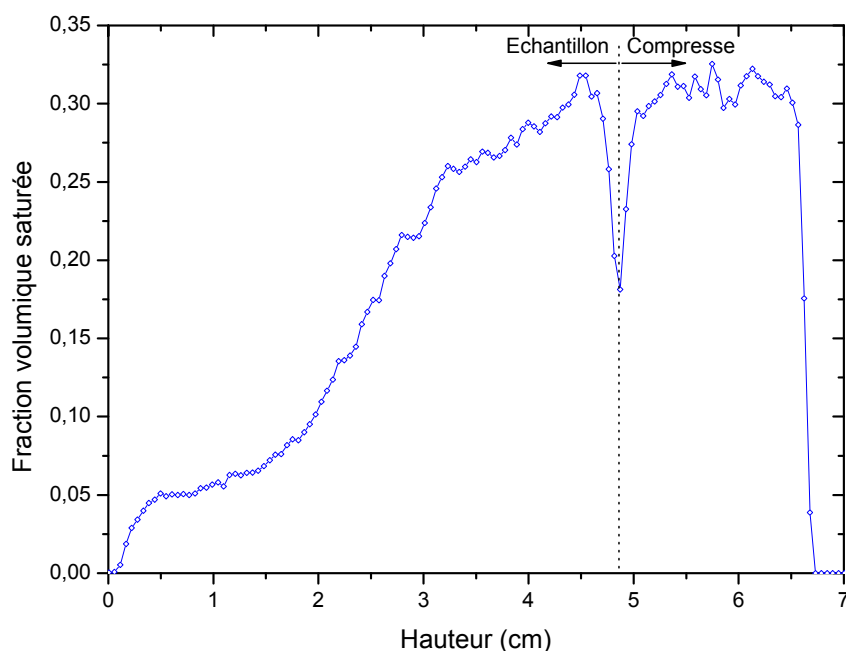


Figure 5.7. Profil IRM 5min après pré-mouillage et application de la compresse de l'assemblage échantillon B8 – compresse 1:5:3v K:V_{90-150µm}:E montrant la discontinuité de la teneur en eau induite par la couche de séparation.

En résumé, si la présence d'une couche de séparation est nécessaire pour éviter le colmatage des pores de l'échantillon par les particules de kaolin, son utilisation a cependant deux conséquences importantes. D'une part, elle entraîne une pénétration de l'eau plus en profondeur et de manière plus inhomogène ce qui est généralement considéré indésirable lors d'un dessalement. On cherche en effet le plus souvent à obtenir une humidification homogène et pas trop profonde du support pour éviter de repousser les sels trop en profondeur dans le matériau. D'autre part, elle crée une barrière partielle au transfert de l'eau (et donc des ions) du milieu poreux vers la compresse ce qui nuit à l'efficacité du dessalement.

1.3. Pré-mouillage

Dans la procédure expérimentale initiale, l'échantillon poreux n'est pas pré-mouillé, c'est-à-dire que l'eau présente dans le système pendant le dessalement provient uniquement de l'eau contenue dans la compresse. L'humidification du support poreux avant l'application de la compresse (pré-mouillage) poursuit deux buts principaux. D'une part, il sert à dissoudre une partie des cristaux de sel pour que les ions soient déjà en solution au début du dessalement. D'autre part, il permet d'éviter l'absorption immédiate par le matériau poreux d'une partie de l'eau contenue dans la compresse et donc il prévient son séchage trop rapide. Cependant, le pré-mouillage peut potentiellement redistribuer plus en profondeur les sels cristallisés près de la surface du matériau ce qui diminuerait l'efficacité du dessalement.

Initialement, les essais ont été menés sans pré-mouillage. Les profils IRM de l'échantillon B2 juste après l'application de la compresse (1:5:3v K:VN:E) sans pré-mouillage initial ($t=0,08h$) et au temps de pénétration maximale de l'eau à l'intérieur de l'échantillon ($t=3,25h$) sont obtenus (Figure 5.8).

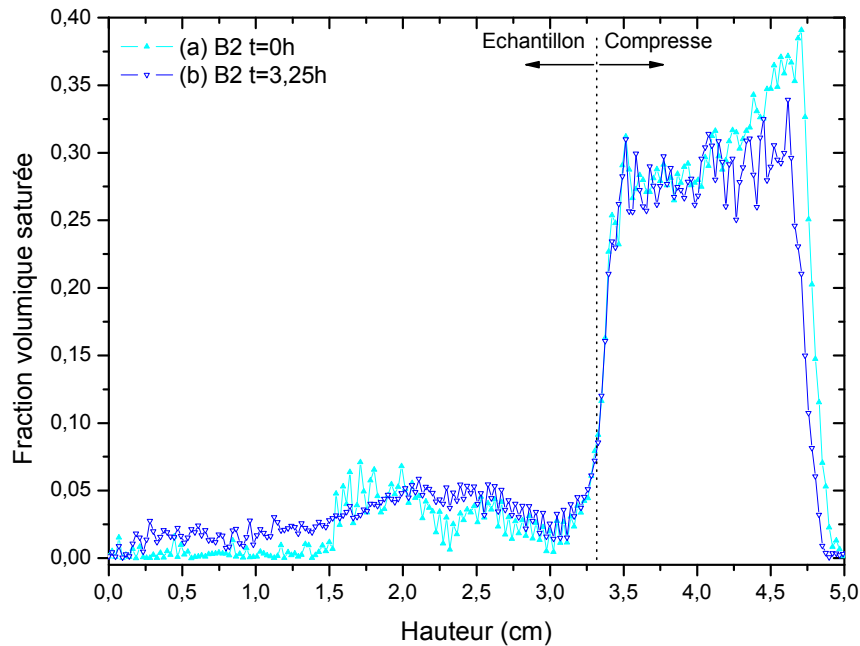


Figure 5.8. Profils IRM de l'échantillon B2 après application d'une compresse (1:5:3v K:VN:E) sans pré-mouillage (a) à l'instant initial ($t=0,08h$) et (b) au temps de pénétration maximale de l'eau contenue dans la compresse ($t=3,25h$).

Le premier profil montre que cinq minutes après application, 13% de l'eau initialement contenue dans la compresse ($V_{\text{EauComprime}}=10,4\text{cm}^3$) ont pénétré dans l'échantillon sur une profondeur d'environ 1,5cm. Quelques heures après, lorsque l'eau a atteint sa profondeur maximale de pénétration (3cm), ce pourcentage s'est élevé à 18%, la teneur en eau dans le substrat ne dépasse jamais 0,06.

Le volume maximal d'eau qui pénètre dans l'échantillon sans pré-mouillage est ici de $1,9\text{cm}^3$, une quantité qui permet de dissoudre 0,7g de chlorure de sodium ($S_{\text{NaCl}}^{25^\circ\text{C}}=35,9\text{g}/100\text{mL}$), soit 412mg d'ions chlorure. Considérant la masse de l'échantillon ($m_{\text{B2}}=123,9\text{g}$), la concentration maximum d'ions chlorure qui peuvent être dissous par l'eau contenue dans le poreux est alors de $3,3\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Or une telle concentration est inférieure aux concentrations que l'on peut trouver dans la réalité pour des matériaux fortement contaminés par du chlorure de sodium [Snet05].

On voit donc que pour le matériau poreux modèle et le type de compresse utilisé ici, sans pré-mouillage la quantité d'eau pénétrant dans l'échantillon est insuffisante pour dissoudre le chlorure de sodium cristallisé si celui-ci est présent à forte concentration. Il a donc été décidé pour cette étude de toujours pré-mouiller les échantillons.

La seule étude trouvée dans la littérature sur la question de l'humidification du substrat s'est intéressée à l'influence du volume d'eau contenue dans la compresse sur la profondeur de pénétration de l'eau dans le matériau [Grün96]. Aucune étude ne semble s'être intéressée à la question du volume optimal d'eau de pré-mouillage à utiliser. Dans la pratique, la quantité d'eau de pré-mouillage varie énormément comme l'a montré la revue de la littérature.

Dans cette étude, le choix a été fait d'utiliser un volume d'eau de pré-mouillage équivalent au volume poreux des 1,5cm supérieurs de chaque échantillon. Ceci assure que le volume d'eau introduit par le pré-mouillage est du même ordre de grandeur que celui contenu dans la compresse à l'instant initial. Ce volume est donc différent pour chaque échantillon mais est d'environ 10-12cm³.

Pour chaque échantillon, le volume d'eau de pré-mouillage est calculé en utilisant les valeurs de la porosité en fonction de la hauteur obtenues par gammadensimétrie. Par cette technique, pour chaque tranche horizontale de diamètre d_i et de hauteur h_i de l'échantillon, une valeur de la porosité ϕ_i est obtenue. On calcule alors le volume de pré-mouillage comme étant :

$$V_{\text{prémouillage}} = \sum_{0 \leq i \leq 1,5 \text{ cm}} h_i \times \left(\frac{d_i}{2}\right)^2 \times \pi \times \phi_i \quad (5.1)$$

1.4. Procédure expérimentale utilisée lors des expériences de dessalement

Les essais préliminaires présentés précédemment ont permis de mettre au point le montage expérimental (Figure 5.9) et la procédure de dessalement utilisés par la suite pour toutes les expériences.

L'échantillon poreux modèle est d'abord artificiellement salé par imprégnation puis évaporation en condition ventilé d'une solution de chlorure de sodium (concentration 1g d'ions chlorure pour 100g d'échantillon). En fin de séchage, le sel cristallisé en surface est éliminé à l'aide d'un scalpel et l'échantillon placé dans une étuve à 120°C pendant 24 heures. La masse de l'échantillon salé sec est déterminée, ce qui permet de calculer la masse de chlorure de sodium cristallisé à l'intérieur de l'échantillon (sel incorporé). L'échantillon est alors entouré de deux couches de Parafilm laissant sa face supérieure libre et la couche de séparation est mise en place comme il a été décrit précédemment. L'échantillon est ensuite placé dans le porte-échantillon en ménageant un espace de 1,5cm d'épaisseur à l'intérieur du porte-échantillon pour y placer la compresse.

L'eau déionisée de pré-mouillage est alors appliquée à l'aide d'un flacon pulvérisateur à pompe manuelle (Nalgene, Rochester, Etats-Unis) à environ 10cm de la surface de la couche de séparation. Toute eau

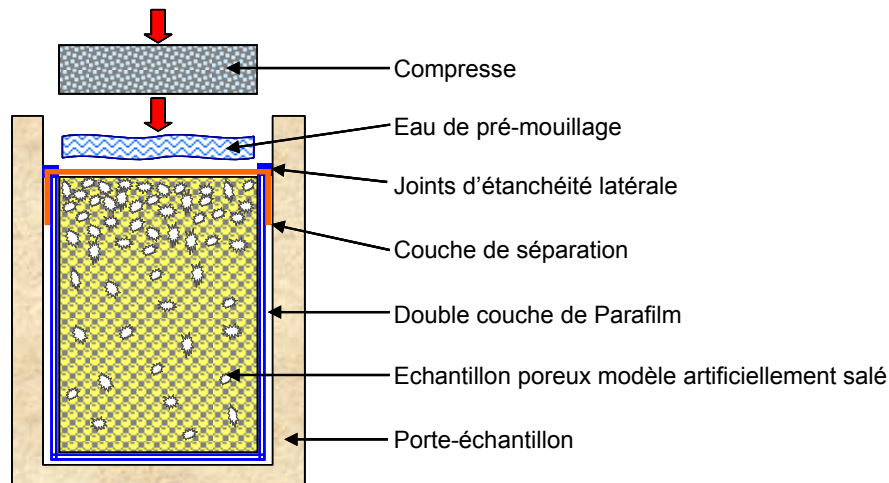


Figure 5.9. Schéma du montage expérimental final utilisé dans la procédure de dessalement par compresse.

accidentellement pulvérisée en dehors de la face supérieure de l'échantillon est éliminée. Dès que le film d'eau de pré-mouillage a disparu de la surface du filtre, la compresse est appliquée à la spatule sur une épaisseur de 1,5cm.

Trois types de compresses ont été utilisés pour les études du dessalement :

Une compresse 1:5:3v Kaolin:Billes de verre:Eau avec un granulat à granulométrie large « normalisée » (conforme à la norme EN 196-1 pour les mortiers), soit $d_{billes}=80-2000\mu m$ (compresse K:VN:E).

Une compresse 1:5:3v Kaolin:Billes de verre:Eau avec un granulat à granulométrie étroite ($d_{billes}=90-150\mu m$) dont les billes ont des dimensions proches de celles utilisées pour la fabrication des échantillons poreux modèles (compresse K:V₉₀₋₁₅₀:E).

Une compresse 1:0,5:4:3,3v Kaolin:Cellulose:Sable normalisé:Eau qui contient des fibres de cellulose Arbocel BC1000 (longueur de fibres $700\mu m$) et utilise comme granulat un sable à granulométrie « normalisée » (compresse K:C:SN:E).

Des informations détaillées sur les matériaux constituant les compresses et la préparation de ces dernières ont été données dans le chapitre 2, section 1.3.

Le dispositif expérimental pour les expériences de dessalement est très similaire à celui utilisé pour l'étude du séchage des échantillons poreux décrit au chapitre 2, section 2.8.1, on ne soulignera ici que les différences. La plupart des assemblages échantillon poreux salé - compresse sont placés sur une balance permettant l'enregistrement automatique de leur poids toutes les 5min, les autres sont manuellement pesés à chaque passage dans l'IRM.

Pendant le dessalement, les assemblages sont placés dans une enceinte plexiglas munie de quatre ouvertures permettant d'accéder à l'intérieur. La régulation de l'humidité relative est faite manuellement par le maintien ouvert ou fermé des ouvertures (dispositif appelé par la suite enceinte semi-ouverte) en réponse aux variations de l'environnement extérieur, non climatisé mais relativement constant en température. Le maintien d'un environnement stable reste difficile. Pour certaines expériences, on a cherché à augmenter fortement l'humidité relative à l'intérieur de l'enceinte. Des récipients remplis d'eau ont alors été placés à l'intérieur de l'enceinte maintenue entièrement fermée.

Les expériences de dessalement sont suivies par imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM). Les profils de teneur en eau et les images de sa distribution dans les assemblages échantillon salé – compresse sont enregistrés à intervalles de temps réguliers, deux à trois fois par jour en début de dessalement, puis une fois par jour lorsque la vitesse de séchage diminue. Les premières données (profil puis images) sont obtenues environ 5 minutes après l'application de la compresse sur l'échantillon.

Afin de réduire la durée pendant laquelle les échantillons sont dans l'IRM (environnement non contrôlé en température, humidité relative et flux d'air), seules les images de trois tranches verticales parallèles ont été enregistrées au lieu d'une distribution 3D complète. Chaque échantillon ne reste ainsi qu'une dizaine de

minutes dans l'IRM à chaque passage (4min22s de temps d'acquisition pour le profil et 4min57s pour les trois tranches).

Le dessalement est arrêté lorsque le profil de la teneur en eau dans l'assemblage montre que la compresse est sèche et que l'échantillon poreux ne contient qu'une faible quantité d'eau. Celle-ci représente généralement moins de 10% de l'eau totale introduite dans le système par le pré-mouillage et la compresse. Selon les échantillons et les conditions de dessalement, la durée de dessalement varie entre 10 et 20 jours.

2. Comportement au séchage des systèmes pendant le dessalement

2.1. Conditions de dessalement

Neuf échantillons ont été artificiellement contaminés avec du chlorure de sodium puis dessalés. Leurs principales caractéristiques sont résumées dans le tableau 5.2

<i>Echantillon</i>	<i>Hauteur moyenne [cm]</i>	<i>Diamètre moyen surface d'évaporation [cm]</i>	<i>Volume poreux total [cm³]</i>	<i>Porosité moyenne [%]</i>	<i>Masse avant salage [g]</i>	<i>NaCl incorporé [g]</i>	<i>NaCl incorporé [%]</i>
H1	4,081	4,803	30,252	39,0	112,99	0,365	26,5
B1	4,260	4,951	33,663	40,9	114,52	0,463	30,0
T5	4,483	4,821	30,279	36,1	139,771	0,237	11,9
H6	3,976	4,929	26,018	35,6	121,766	1,057	60,1
H7	3,961	4,925	24,966	34,6	122,376	1,114	62,0
B7	3,455	4,941	26,087	39,3	106,006	0,360	22,9
B8	4,034	4,936	30,757	39,7	122,746	0,435	24,6
B12	4,106	4,952	27,708	35,1	122,856	0,362	17,3
T13	4,545	4,923	30,570	34,9	137,356	1,077	47,6

Tableau 5.2. Caractéristiques des échantillons poreux modèles artificiellement salés avec du chlorure de sodium utilisés pour les expériences de dessalement. Le pourcentage de NaCl incorporé dans l'échantillon est exprimé par rapport à la quantité totale de sel cristallisé à l'intérieur et à la surface de l'échantillon.

Le dessalement de huit de ces neuf échantillons a bénéficié d'un suivi à l'IRM qui a permis d'obtenir profils et images au cours du temps. Un dernier échantillon (B1) a été dessalé sans suivi à l'IRM. Il est néanmoins inclus dans l'étude de l'efficacité du dessalement. Les conditions de dessalement de l'ensemble des échantillons est résumé dans le tableau 5.3.

L'analyse des profils de saturation des huit assemblages échantillon poreux – compresse étudiés à l'IRM fait émerger deux comportements de séchage opposés.

Pour un premier groupe de trois échantillons, la compresse et le substrat commencent par sécher simultanément. Cependant, la compresse séchant plus rapidement que le matériau poreux, sa teneur en eau devient nulle alors que l'échantillon contient encore une quantité importante d'eau. Le substrat finit alors de sécher très lentement.

Echantillon	Compresse (proportions volumiques)	Eau de pré- mouillage [g]	Eau totale dans le système [g]	Ventilation (0,2m.s ⁻¹)	Conditions IRM	Humidité relative [%]	Température [°C]
H1	1:5:3 K:V ₉₀₋₁₅₀ :E	11,217	21,524	Oui	Enceinte semi-ouverte	≈65±10	≈20,0±1
B1	1:5:3 K:V ₉₀₋₁₅₀ :E	12,237	21,840	Oui	Enceinte semi-ouverte	42,3±3,6	23,0±1,6
T5	1:5:3 K:V ₉₀₋₁₅₀ :E	10,530	20,358	Non	Enceinte semi-ouverte	≈70±10	≈20,0±1
H6	1:5:3 K:V ₉₀₋₁₅₀ :E	10,692	19,852	Non	1/ Enceinte fermée avec apport d'air à 100% d'humidité	1/64,4±8,4 2/36,6±8,0	1/22,6±0,4 2/21,3±0,8
H7	1:5:3 K:V ₉₀₋₁₅₀ :E	10,684	19,653	Oui	2/ Après 7 jours : enceinte semi-ouverte sans apport d'air humide	1/62,7±12,5 2/29,0±5,2	1/27,0±0,3 2/23,0±0,8
B7	1:5:3 K:VN:E	11,735	22,211	Non	Enceinte semi-ouverte	≈62±4	≈20,3±0,2
B8	1:5:3 K:V ₉₀₋₁₅₀ :E	11,613	21,528	Non	Enceinte semi-ouverte	≈65±11	≈20,5±0,8
B12	1:0,5:4:3,3 K:C:SN:E	10,476	19,691	Non	Enceinte fermée avec bêchers d'eau (B12 et T13 ont été séchés en même temps, dans la même enceinte)	66,3±8,1	20,4±0,2
T13	1:0,5:4:3,3 K:C:SN:E	10,188	21,344	Non		66,3±8,1	20,4±0,2

Tableau 5.3. Conditions de dessalement des échantillons étudiés. Pour la composition des compresses, les symboles suivants sont utilisés : K : kaolin, C : fibres de cellulose (longueur 700µm), V₉₀₋₁₅₀ : billes de verre diamètre 90-150 µm, VN : billes de verre diamètre 80-2000 µm, SN : sable diamètre 80-2000 µm, E : eau. Les données environnementales qui n'ont pas été enregistrées en continu mais relevées ponctuellement sont notées comme étant approximatives (≈).

Un second groupe de trois échantillons présente un comportement opposé. La teneur en eau dans la compresse reste élevée et constante pendant toute la durée du séchage du matériau poreux. Une fois le substrat presque sec, la compresse sèche à son tour.

Enfin, deux échantillons présentent un comportement intermédiaire. La compresse et le matériau poreux commencent par sécher simultanément. La teneur en eau dans la compresse se stabilise alors et reste constante alors que l'échantillon sèche quasi-complètement. La compresse finit alors de sécher.

2.2. Séchage de la compresse avant l'échantillon poreux

2.2.1. Résultats

Trois échantillons (H6, H7 et B8) ont un comportement qui aboutit au séchage de la compresse avant le matériau poreux. Les figures 5.10, 5.11 et 5.12 présentent les profils IRM de la teneur en eau au cours du temps dans les échantillons H6, H7 et B8 respectivement et leurs compresses.

Pour ces trois échantillons, on peut distinguer deux phases de séchage.

Durant la première phase A, on observe, immédiatement après l'application de la compresse, une diminution de la teneur en eau de la compresse et de la partie supérieure (sur environ 2cm) de l'échantillon poreux.

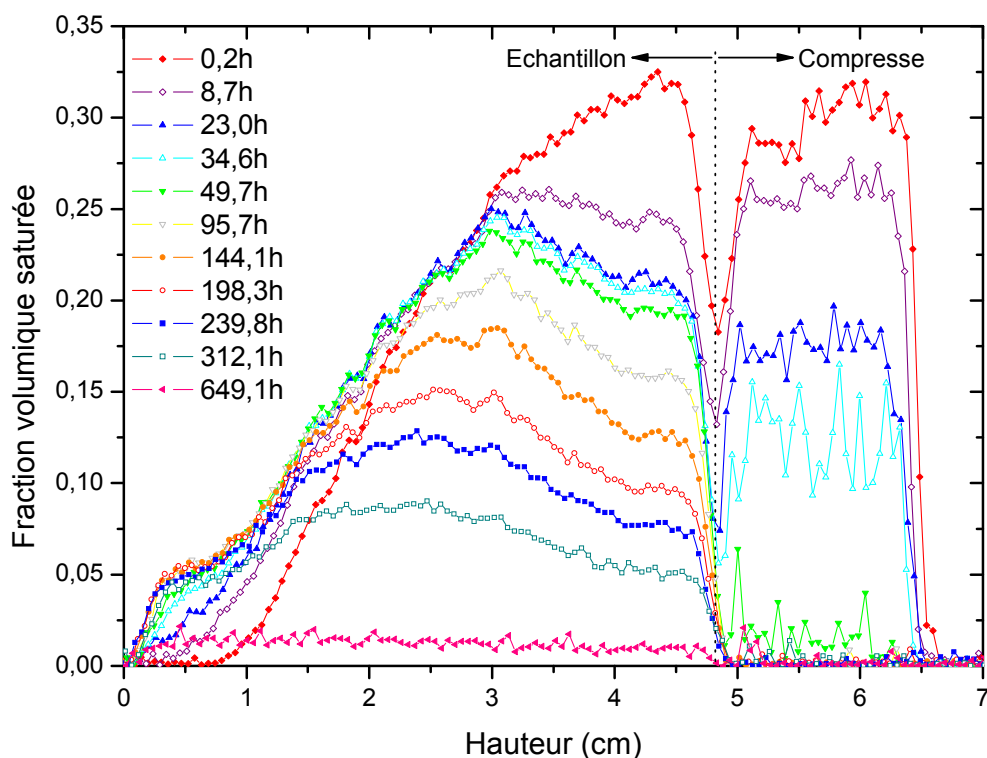


Figure 5.10. Sélection de profils IRM de la teneur en eau au cours du temps de l'assemblage échantillon H6 – compresse 1:5:3v K:V90-150:E (HR=64,4±8,4% et T=24,6±0,4°C, sans ventilation).

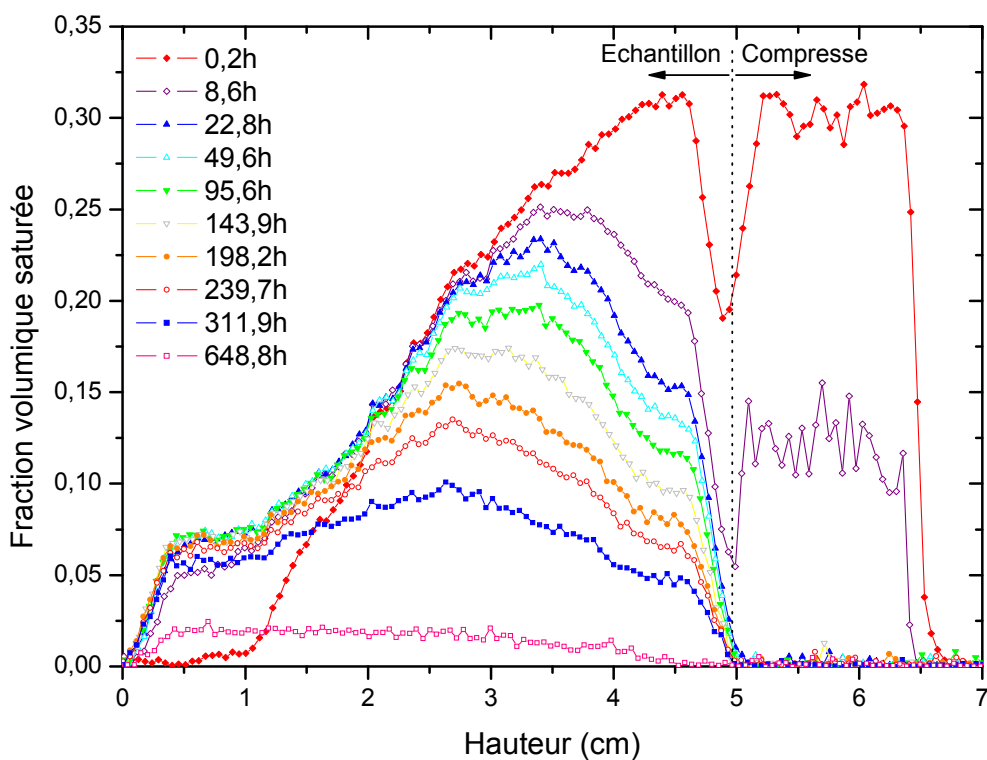


Figure 5.11. Sélection de profils IRM de la teneur en eau au cours du temps de l'assemblage échantillon H7 – compresse 1:5:3v K:V90-150:E (HR=62,7±12,5% et T=27,0±0,3°C, avec ventilation).

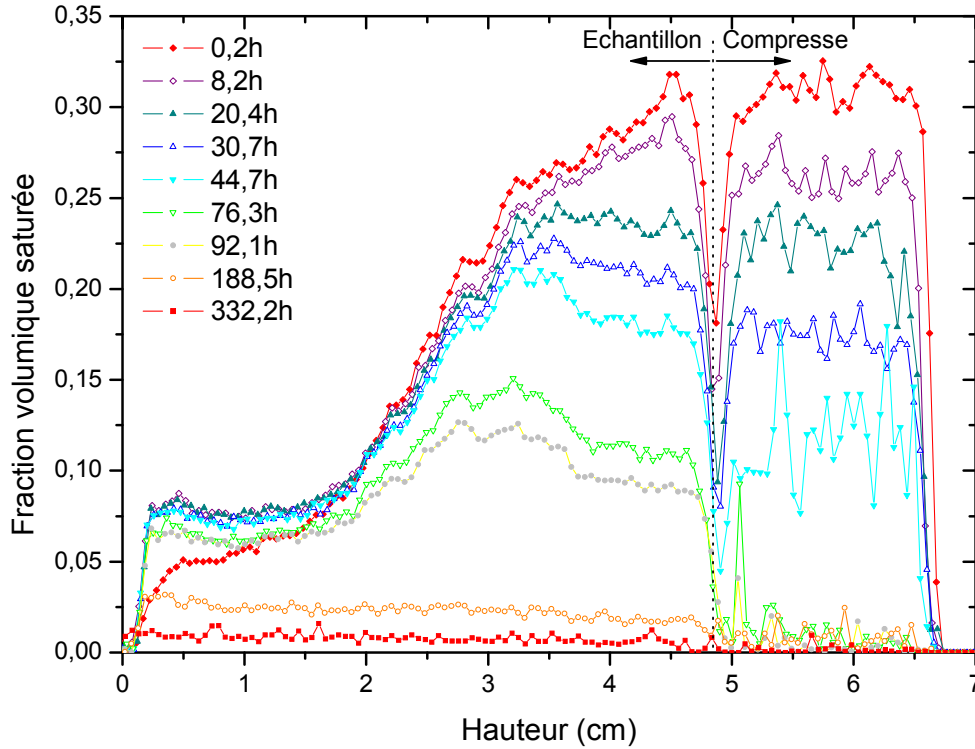


Figure 5.12. Profils IRM de la teneur en eau au cours du temps de l'assemblage échantillon B8 – compresse 1:5:3 K:V90-150:E (HR \approx 65 \pm 11% et T \approx 20,5 \pm 0,8°C, sans ventilation).

L'eau de la compresse s'évapore, alors que celle contenue dans le haut de l'échantillon est en partie transportée vers le bas de l'échantillon dont la teneur en eau continue à augmenter. L'eau de pré-mouillage n'avait donc pas fini d'imprégner l'échantillon au moment de l'application de la compresse.

Pour l'échantillon H6 pour lequel ce transfert d'eau est visible sur plusieurs profils, on peut calculer la progression du front de l'eau de pré-mouillage dans l'échantillon en fonction du temps. En appelant h la hauteur de progression de l'eau, la relation $h^2 = C \times t$ avec C constant est vérifiée. Cette imbibition suit donc la loi de Washburn, loi qui permet d'expliquer l'avancement (l) en fonction du temps (t) d'un liquide dans un tube capillaire de rayon r_c :

$$l^2 = \frac{r_c \gamma \cos \theta}{2\eta} \times t \quad (5.2)$$

La compresse séchant plus rapidement que l'échantillon poreux, ce comportement mène assez rapidement (ventilé H7 : 22,8h ; non ventilé H6 : 72,3h, B8 : 92,1h) au séchage complet de la compresse alors que l'échantillon contient encore une très grande majorité (H7 88%, H6 86%) ou une majorité (B8 52%) de l'eau initiale. On peut remarquer que pour les échantillons H6 et H7, la compresse finit de sécher lorsque la teneur en eau du bas de l'échantillon atteint finalement sa valeur maximale.

La seconde phase B commence une fois la compresse sèche. Pendant cette phase l'échantillon, encore humide, continue à sécher mais à une vitesse beaucoup plus faible qu'auparavant. La surface d'évaporation

s'est en effet retirée à l'intérieur de l'assemblage échantillon poreux – compresse, se déplaçant de la surface extérieure libre de la compresse à l'interface entre les deux matériaux. Pendant le séchage, l'eau est donc d'abord transportée sous forme liquide à travers le matériau poreux vers l'interface, puis sous forme vapeur de l'interface vers le milieu extérieur à travers la compresse par diffusion. La diffusion est alors l'étape cinétiquement limitante du transport, le séchage de l'échantillon devient donc très lent pendant cette deuxième phase. Il faut deux à trois semaines pour que les échantillons contiennent moins de 10% de l'eau initiale.

2.2.2. Discussion

Le taux de saturation dans les trois échantillons et leurs compresses au cours du temps peut être calculé à partir des profils IRM (Figure 5.13a). Cette dernière figure offre une vision synthétique du comportement au séchage de ces systèmes.

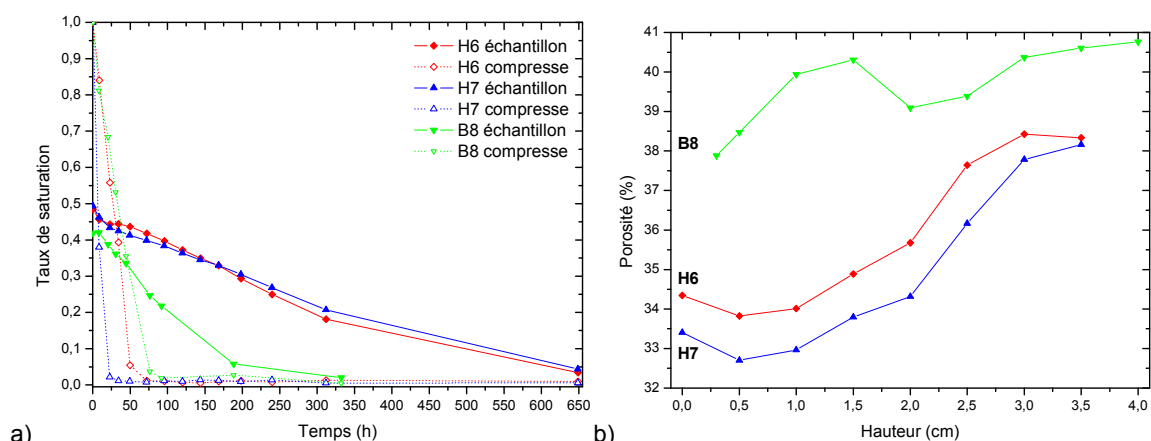


Figure 5.13. (a) Evolution du taux de saturation des échantillons H7 (ventilé), H6 et B8 (non ventilé) et de leurs compresses au cours du dessalement. Pour les échantillons, le taux de saturation initial est calculé en considérant le volume d'eau initialement présent dans le matériau poreux par rapport à son volume poreux total. Le taux de saturation initial des compresses est pris arbitrairement égal à 1. (b) Porosité en fonction de la hauteur des échantillons H6, H7 et B8 par gammadensimétrie.

Malgré des dessalements en condition non ventilé et ventilé, l'évolution du taux de saturation des échantillons H6 et H7, respectivement, est très similaire, comme le sont leurs profils de porosité (Figure 5.13b). Ces deux échantillons sèchent nettement plus lentement que l'échantillon B8 car ils contenaient encore un pourcentage beaucoup plus élevé (86-88%) de l'eau initiale à la fin du séchage de la compresse. Par contraste, près de la moitié de l'eau initialement contenue dans l'échantillon B8 s'était déjà évaporée au même moment.

Deux catégories de paramètres peuvent potentiellement expliquer pourquoi la compresse sèche avant le matériau poreux pour ce premier groupe d'échantillons. Cela peut être dû d'une part aux conditions de dessalement (humidité relative, ventilation, etc.), d'autre part aux assemblages eux-mêmes (échantillon poreux et nature de la compresse).

Pour tous les échantillons, l'humidité relative ambiante présente de fortes variations pendant le dessalement mais celles-ci restent dans la même gamme de valeurs en moyenne (environ $65\% \pm 10$). Le comportement au séchage de ce groupe d'échantillons ne peut donc pas être attribué à des conditions de dessalement différentes.

Ce premier groupe comprend à la fois des échantillons séchés en présence de ventilation (échantillon H7) qu'en son absence (H6 et B8). Cette dernière ne peut donc pas être tenue responsable de ce comportement au séchage. La présence d'un flux d'air accélère la durée de la phase A (séchage de la compresse) mais elle n'altère pas le comportement global du système.

Finalement, tous les échantillons de ce premier groupe ont été dessalés avec le même type de compresse (formulation 1:5:3v K:V_{90-150µm}:E) mais cette même compresse a été utilisée pour des échantillons qui présentent un comportement au séchage différent (T5 par exemple).

Les derniers paramètres à examiner sont les caractéristiques des échantillons poreux eux-mêmes. Les images IRM (Figure 5.14a) comme les profils de saturation (Figure 5.14b) permettent de visualiser la distribution de l'eau dans les assemblages juste après le pré-mouillage et l'application de la compresse. Une forte similarité apparaît alors entre les trois échantillons de ce premier groupe. Pour tous ces échantillons, la grande majorité de l'eau de pré-mouillage est localisée dans les 2,5cm supérieurs (teneur en eau élevée, $\theta \approx 0,3-0,25$). La moitié inférieure de l'échantillon ne contient qu'un faible pourcentage ($19,4\% \pm 1,6$) de l'eau contenue dans le poreux.

Les images IRM (Figure 5.14a) montrent également que l'eau concentrée dans la partie supérieure des échantillons est distribuée de façon homogène sur une section horizontale, ce qui reflète l'homogénéité de la taille des pores à une hauteur donnée. Il n'existe donc pas de chemins privilégiés de transport de l'eau de

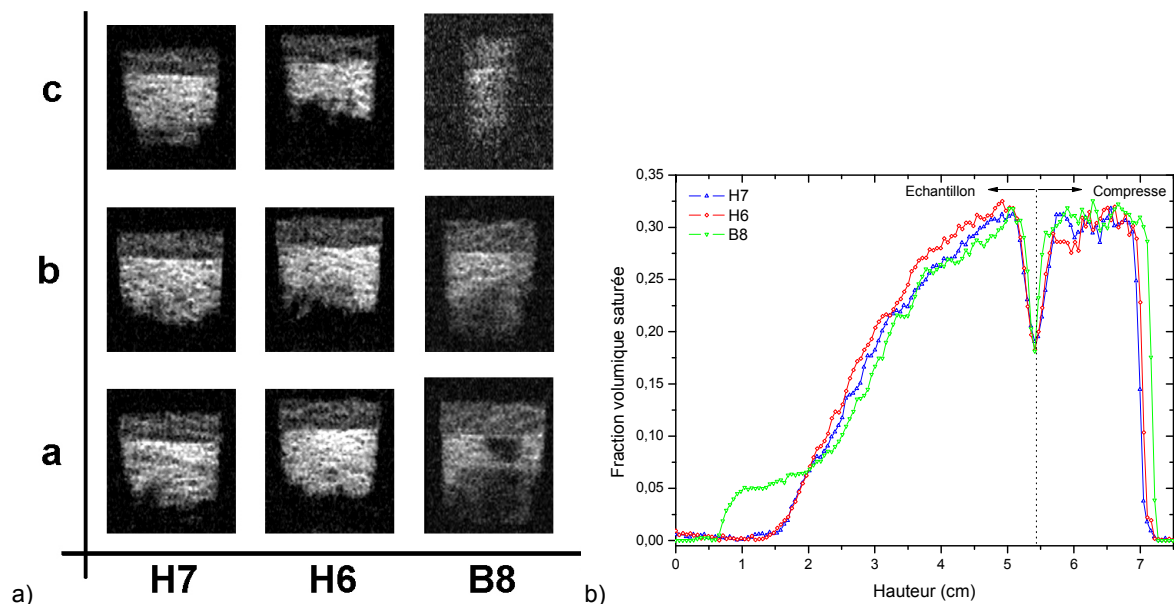


Figure 5.14. Distribution de l'eau dans les assemblages échantillon poreux – compresse du premier groupe (H6, H7, B8) 5min après l'application de l'eau de pré-mouillage et de la compresse. (a) Images IRM selon trois coupes (a, b et c) verticales parallèles. Les zones les plus claires sont les zones les plus saturées en eau. La compresse est située dans la partie supérieure de chaque image et se distingue de l'échantillon poreux par sa texture. La qualité moindre des images de B8 s'explique par l'absence du standard de sulfate de cuivre pendant les mesures (voir chapitre 2, section 2.3 pour plus de détails). (b) Profils IRM de la teneur en eau en fonction de la hauteur. Les profils ont été décalés de telle sorte que les interfaces échantillon-compresse soient alignées.

pré-mouillage. L'imprégnation de l'échantillon est donc plus lente que pour un échantillon plus hétérogène ayant, à une hauteur donnée, des grands et des petits pores, comme le prédit la loi de Washburn (équation 5.2).

L'eau de pré-mouillage contenue dans l'échantillon poreux va donc continuer à progresser vers le bas de l'échantillon après le début du séchage de l'assemblage, donc dans en s'éloignant de la compresse. La perte d'eau de la compresse par évaporation n'est pas compensée par un apport d'eau transportée par capillarité à travers l'échantillon poreux vers la compresse.

Une fois l'imbibition de l'échantillon poreux terminé, le transport de l'eau du poreux vers la compresse pendant le séchage est également moins efficace du fait de l'homogénéité des échantillons (absence de chemins préférentiels dû à la présence de petits et de grands pores à une hauteur donnée). Cette situation aboutit alors au séchage de la compresse avant celle du matériau poreux.

2.3. Séchage de l'échantillon poreux avant la compresse

2.3.1. Résultats

Trois échantillons (T5, B7 et B12) ont un comportement qui aboutit au séchage quasi-complet du matériau poreux alors que la compresse contient encore une quantité non négligeable d'eau. Les figures 5.15, 5.16 et 5.17 présentent les profils IRM de la teneur en eau au cours du temps des échantillons T5, B7 et B12 respectivement et de leurs compresses.

Le comportement au séchage de ces trois échantillons présente trois phases successives.

La première phase A est courte, elle a lieu entre le premier et le deuxième profil pour les trois échantillons. Pendant cette période, la teneur en eau dans la compresse baisse par séchage mais également, pour l'échantillon B7, par transfert d'eau de la compresse vers l'échantillon poreux.

La partie supérieure des échantillons T5 et B12 perd l'eau de pré-mouillage par évaporation et également par un faible transfert vers la partie inférieure de l'échantillon pour B12. Cependant pour ces trois échantillons, l'eau de pré-mouillage avait quasiment fini de se distribuer dans l'échantillon poreux à l'application de la compresse.

Rapidement la teneur en eau dans la compresse se stabilise à une valeur relativement proche de sa valeur initiale et la seconde phase commence.

Pendant la deuxième phase B, la teneur en eau de la compresse reste constante et élevée ($\theta \approx 0,25-0,35$). L'échantillon poreux sèche de manière homogène sur toute sa hauteur jusqu'à ce que sa teneur en eau atteigne une valeur très faible, de l'ordre de 0,03. Pendant cette phase, l'eau est pompée par capillarité de l'échantillon vers la compresse puis s'évapore près de la surface de la compresse qui reste humide.

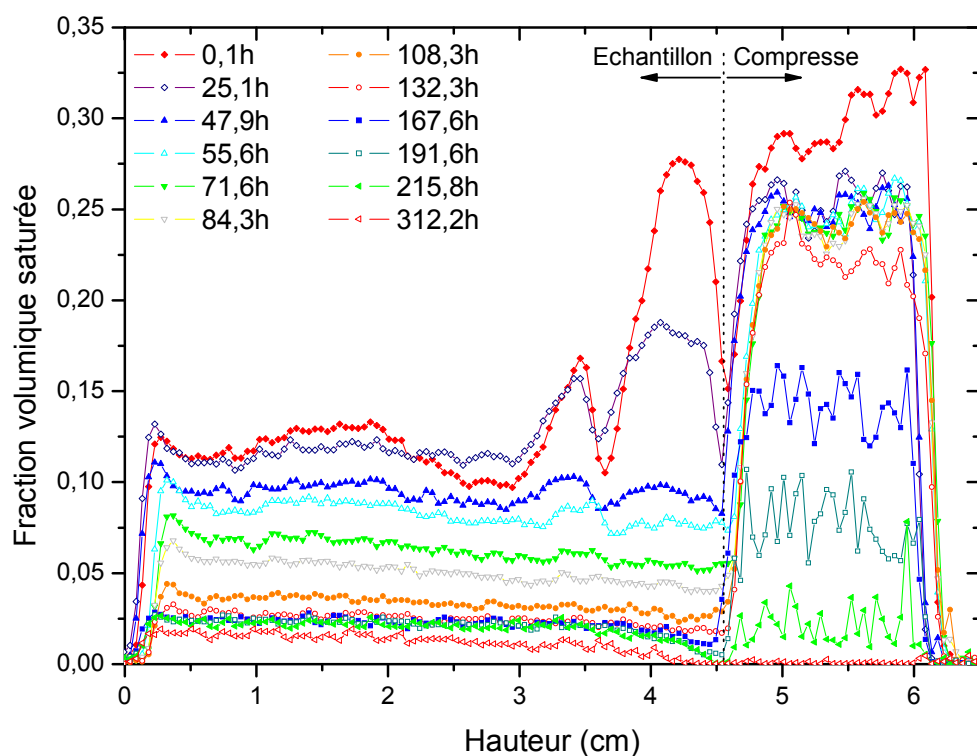


Figure 5.15. Sélection de profils IRM de la teneur en eau au cours du temps de l'assemblage échantillon T5 – compresse 1:5:3v K:V90-150:E (HR \approx 70 \pm 10% et T \approx 20,0 \pm 1°C, sans ventilation).

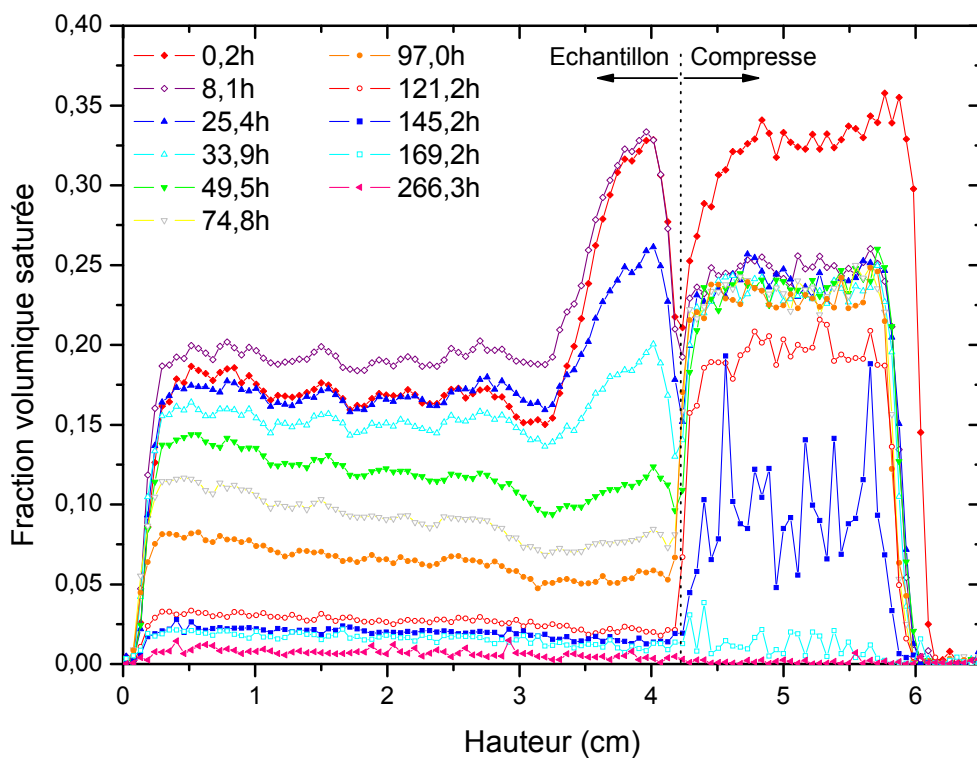


Figure 5.16. Sélection de profils IRM de la teneur en eau au cours du temps de l'assemblage échantillon B7 – compresse 1:5:3v K:VN:E (HR \approx 62 \pm 4% et T \approx 20,3 \pm 0,2°C, sans ventilation).

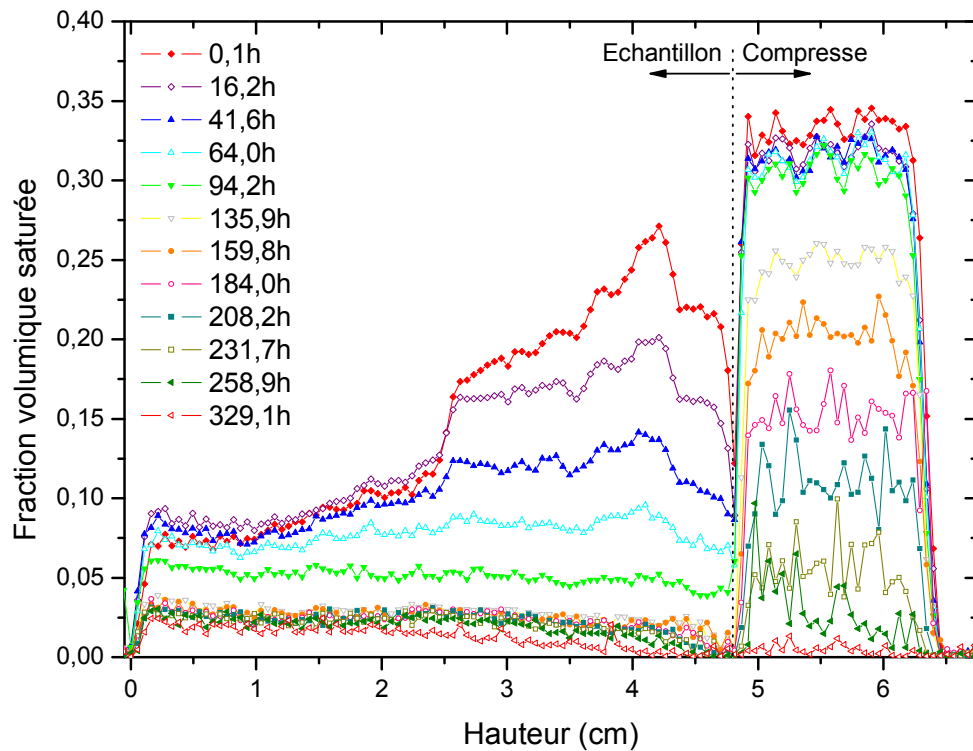


Figure 5.17. Sélection de profils IRM de la teneur en eau au cours du temps de l'assemblage échantillon B12-compresse 1:0,5:4:3,3v K:C:SN:E (HR=66,3±8,1% et T=20,4±0,2°C, sans ventilation).

La dernière phase C commence lorsque l'échantillon est quasiment sec ($\theta \approx 0,03$). La teneur en eau de la presse diminue alors à son tour jusqu'à son séchage complet, alors que celle de l'échantillon poreux reste quasi-constante. Une fois la presse sèche, une très faible quantité d'eau est encore présente dans l'échantillon poreux. Cela peut s'expliquer par l'apparition en fin de séchage (pour $\theta_{\text{assemblage}} < 0,025$) d'une discontinuité hydraulique entre la presse et l'échantillon poreux ($\theta = 0$ à l'interface). Celle-ci empêche alors tout transfert d'eau liquide par capillarité, le séchage complet de l'échantillon poreux est donc extrêmement long.

2.3.2. Discussion

Le taux de saturation dans les trois échantillons poreux et leurs presses au cours du dessalement peut être calculé à partir des profils IRM (Figure 5.18a).

Une fois le premier jour passé, l'évolution du taux de saturation est remarquablement similaire pour les trois échantillons. Ils ont également des profils de porosité (Figure 5.18b) relativement proches, avec un gradient de porosité entre le haut et le bas de l'échantillon compris entre 4% et 5%. Pour les presses, on retrouve sur leurs courbes le palier à taux de saturation constant durant lequel l'échantillon poreux sèche quasi-complètement, palier qui est caractéristique de ce comportement au séchage.

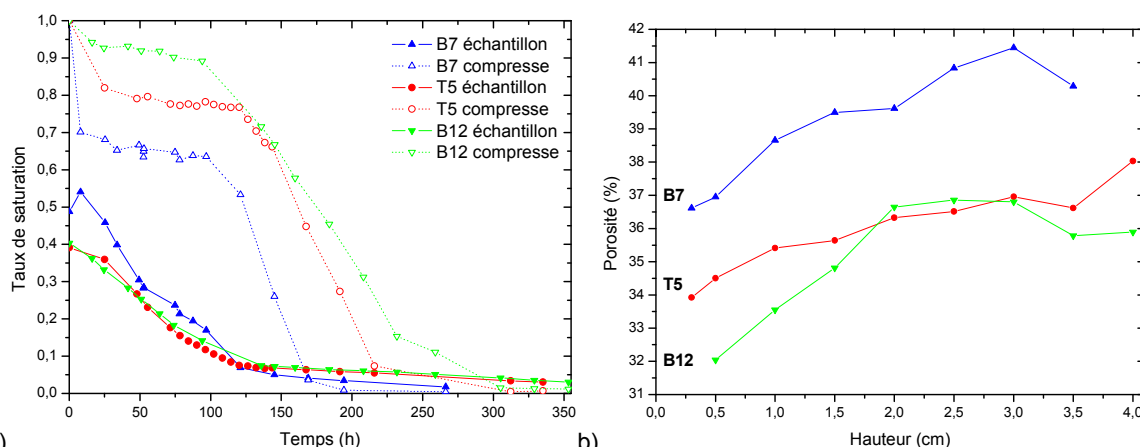


Figure 5.18. (a) Evolution du taux de saturation des échantillons B7, T5 et B12 (tous non ventilé) et de leurs compresses au cours du dessalement. Pour les échantillons, le taux de saturation initial est calculé en considérant le volume d'eau initialement présent dans le matériau poreux par rapport à son volume poreux total. Le taux de saturation initial des compresses est pris arbitrairement égal à 1. (b) Porosité en fonction de la hauteur des échantillons B7, T5 et B12 par gammadensimétrie.

Pour ce deuxième groupe d'échantillons, le matériau poreux sèche avant la compresse. Comme il a été noté auparavant, ceci ne peut pas être dû aux conditions extérieures (température et humidité relative) qui sont dans la même gamme de valeurs pour tous les échantillons. On peut cependant remarquer que ces trois échantillons sont séchés en condition non ventilé. Il semblerait donc que l'absence de ventilation soit une condition nécessaire (mais pas suffisante) pour conserver la compresse saturée pendant toute la durée de séchage du poreux.

Les échantillons de ce groupe ont chacun été dessalés avec une compresse différente (T5 : compresse 1:5:3v K:V₉₀₋₁₅₀μm:E, B7 : compresse 1:5:3v K:VN:E, B12 : compresse 1:0,5:4:3,3v K:C:SN:E). La formulation des compresses n'est donc pas un paramètre qui détermine le comportement au séchage des assemblages. Ceci confirme les résultats des expériences menées sur les compresses seules présentées au chapitre précédent. Ces études ont montré que pour des compresses contenant du kaolin, la vitesse de séchage pendant la phase I ne dépendait pas du type ou de la granulométrie de l'agrégat, ni de la présence de cellulose.

Comme pour le premier groupe d'échantillons, le comportement au séchage de ces trois échantillons est conditionné par les caractéristiques des échantillons poreux eux-mêmes.

Les images IRM (Figure 5.19a) comme les profils de saturation (Figure 5.19b) permettent de visualiser la distribution de l'eau dans les assemblages juste après le pré-mouillage et l'application de la compresse. Une forte similarité apparaît alors entre les trois échantillons de ce second groupe.

Les profils de ces échantillons montrent que l'eau de pré-mouillage est répartie sur toute leur hauteur, en contraste avec les échantillons du premier groupe. Ainsi, à l'instant initial $39,2\% \pm 7,3$ en moyenne de l'eau contenue dans les poreux est située dans leur moitié inférieure.

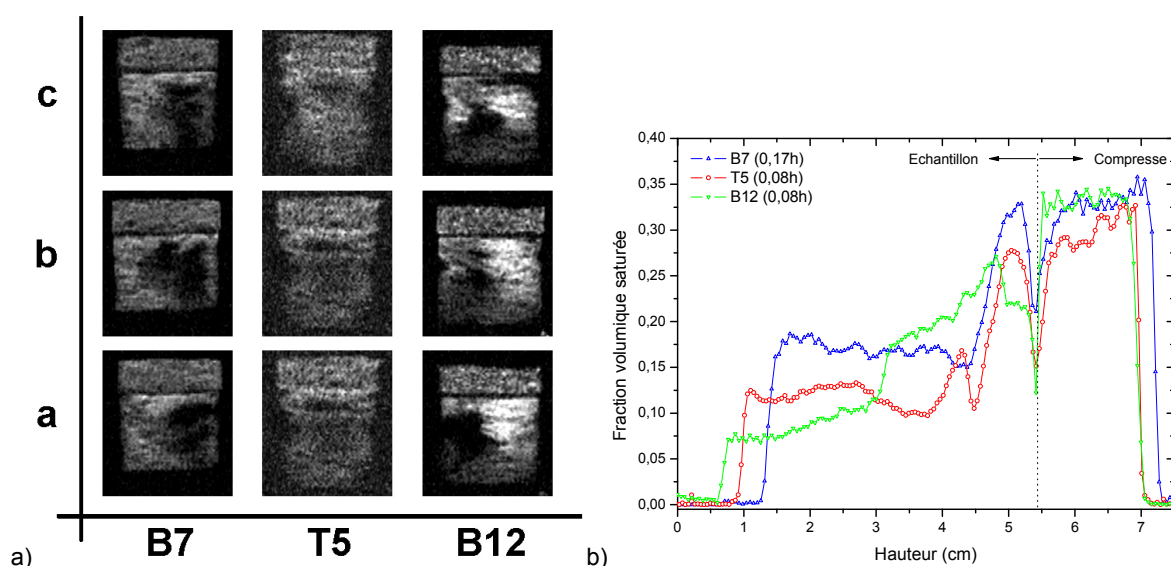


Figure 5.19. Distribution de l'eau dans les assemblages échantillon poreux – compresse du deuxième groupe (B7, T5, B12) 5min après l'application de l'eau de pré-mouillage et de la compresse. (a) Images IRM selon trois coupes (a, b et c) verticales parallèles. Les zones les plus claires sont les zones les plus saturées en eau. La compresse est située dans la partie supérieure de chaque image et se distingue de l'échantillon poreux par sa texture. La qualité moindre des images de T5 s'explique par l'absence du standard de sulfate de cuivre pendant les mesures (voir chapitre 2, section 2.3 pour plus de détails). (b) Profils IRM de la teneur en eau en fonction de la hauteur. Les profils ont été décalés de telle sorte que les interfaces échantillon-compresse soient alignées.

Les images IRM (Figure 5.19a) montrent que la répartition de l'eau sur toute la hauteur de l'échantillon (verticalement) qui est observée sur les profils correspond à une plus grande hétérogénéité de distribution de l'eau sur une section horizontale. En effet, à une hauteur donnée, il existe des zones contenant de l'eau (zones claires sur les images) et des zones sèches (zones sombres sur les images).

Une telle répartition de l'eau dans les échantillons peut être attribuée à une distribution de la taille des pores plus hétérogène avec, à une hauteur donnée, la présence de grands pores et de petits pores. En effet, considérons qu'un échantillon hétérogène a schématiquement des grands pores (rayon R) et des petits pores (rayon r). Pour un temps (t) après le pré-mouillage, l'avancement de l'eau à l'intérieur de l'échantillon est plus important à travers les grands pores qu'à travers les petits pores (loi de Washburn, équation 5.2). Une distribution de la taille des pores plus hétérogène crée donc initialement des chemins privilégiés de transport de l'eau de pré-mouillage qui progresse plus rapidement et plus en profondeur dans l'échantillon.

Pour ces trois échantillons, dès l'instant initial, l'eau de pré-mouillage a imprégné l'ensemble de l'échantillon et il n'y a quasiment plus de redistribution à l'intérieur du matériau poreux lors que le séchage commence, alors que c'était le cas pour le premier groupe d'échantillons.

Ces mêmes chemins facilitent par la suite le transport de l'eau à travers le poreux vers la compresse pendant le séchage (transport capillaire plus efficace à cause de la présence de plus grands pores) et donc favorisent le séchage du matériau poreux avant la compresse.

Toutes les compresses utilisées contiennent du kaolin dont les particules micrométriques créent des pores de plusieurs ordres de grandeur plus petits que ceux des échantillons poreux. La différence de taille des

pores entre la compresse et l'échantillon poreux favorise donc également le transport de l'eau par capillarité du matériau poreux vers la compresse. On peut ainsi rapprocher les assemblages échantillon-compresse des empilements granulaires constitués d'une couche de grosses billes (échantillon) recouverte d'une couche de petites billes (compresse). Or, il a été montré que dans de tels empilements les gros pores (partie basse de l'empilement) se vident de leur eau avant les petits pores (partie haute de l'empilement) [Cous99, Shah07].

2.4. Comportement intermédiaire

2.4.1. Résultats

Les deux derniers échantillons, H1 et T13, présentent un comportement intermédiaire par rapport à ceux des deux groupes précédents. Leur séchage peut être décomposé en trois phases que l'on peut illustrer sur les profils de l'échantillon T13 (Figure 5.20).

La première phase A est similaire à celle des échantillons du premier groupe pour lesquels la compresse sèche avant l'échantillon. Au début de cette phase, la teneur en eau dans la compresse diminue. La très grande majorité (91,5% pour T13) de l'eau est perdue par évaporation, le reste étant transporté dans le matériau poreux. La teneur en eau de la partie supérieure de l'échantillon poreux diminue également, d'abord par transfert de l'eau de pré-mouillage vers le bas de l'échantillon (visible sur les deux premiers

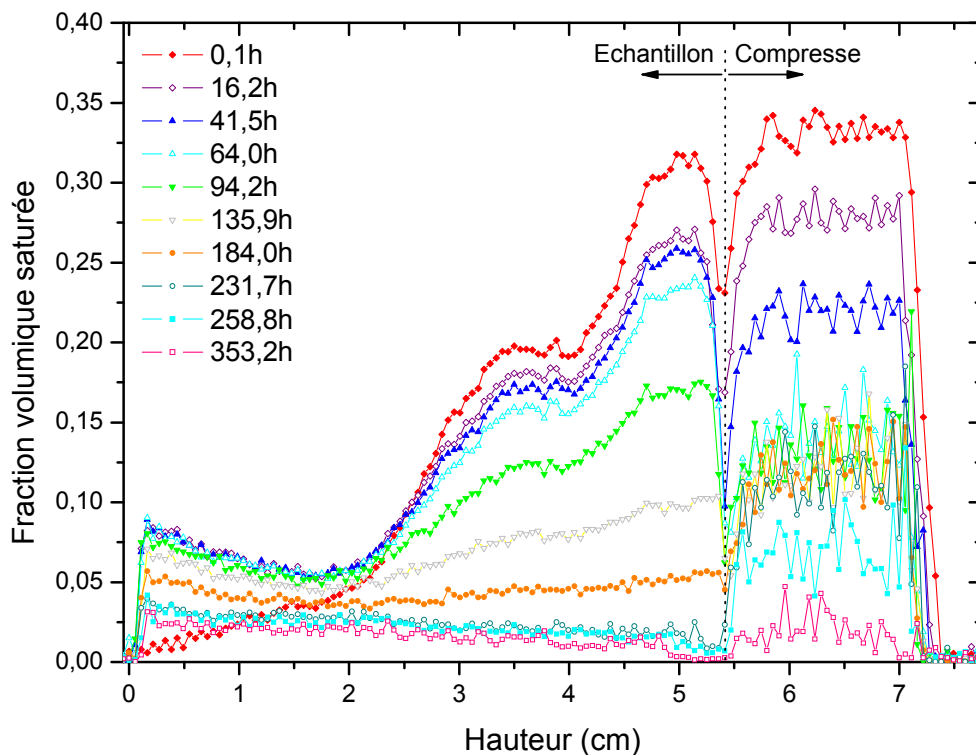


Figure 5.20. Sélection des profils IRM de la teneur en eau au cours du temps de l'assemblage échantillon T13 – compresse 1:0,5:4:3,3v K:C:SN:E (HR=66,3±8,1% et T=20,4±0,2 °C, sans ventilation).

profils), puis par évaporation. L'imprégnation du matériau poreux par l'eau de pré-mouillage n'était donc pas terminée au moment de l'application de la compresse.

Comme pour le premier groupe d'échantillons, la phase A continue avec la décroissance simultanée de la teneur en eau de la compresse et de la partie supérieure de l'échantillon. Cependant, cette phase s'arrête avant le séchage complet de la compresse. La teneur en eau dans la compresse se stabilise alors et la seconde phase débute.

Le comportement au séchage des assemblages devient alors similaire à celui du deuxième groupe d'échantillons. La seconde phase B se caractérise par une teneur en eau constante dans la compresse pendant que l'échantillon poreux sèche de manière homogène sur toute sa hauteur. Dans ce cas intermédiaire, la teneur en eau dans la compresse se stabilise à une valeur plus faible ($\theta \approx 0,10-0,15$) que pour les échantillons du deuxième groupe. La compresse a déjà perdu plus de la moitié de son eau initiale à ce moment là. Une fois l'échantillon presque sec, la phase C commence. Comme pour le second groupe d'échantillons, la phase C est celle du séchage complet de la compresse alors que la teneur en eau dans l'échantillon reste quasi-constante et très faible.

2.4.2. Discussion

Comme pour les deux groupes précédents, ce comportement au séchage intermédiaire peut s'expliquer par les caractéristiques des échantillons poreux eux-mêmes.

Les images IRM (Figure 5.21a) et les profils de saturation (Figure 5.21b) montrent la distribution de l'eau dans les deux échantillons de ce groupe cinq minutes après l'application de l'eau de pré-mouillage et de la compresse.

Dans la partie supérieure de ces deux échantillons, la répartition de l'eau est homogène sur une section horizontale, comme dans les échantillons du premier groupe. De la même façon, la majorité de l'eau de pré-mouillage est contenue dans cette zone. L'homogénéité de la taille des pores dans cette partie de l'échantillon a pour conséquence l'absence de chemins préférentiels de transport de l'eau et donc une imbibition relativement lente d'après la loi de Washburn (équation 5.2). L'eau de pré-mouillage va donc continuer à imprégner l'échantillon après le début du séchage, d'où un séchage de la compresse et du haut de l'échantillon pendant la phase A.

Cependant, contrairement aux échantillons du premier groupe dont la taille des pores de chaque section horizontale était homogène, les tailles des pores dans la partie inférieure des échantillons H1 et T13 sont beaucoup plus hétérogènes. La répartition de l'eau sur une section horizontale devient alors beaucoup plus inégale. Dans la partie basse des échantillons, la présence de petits et de grands pores à une hauteur donnée va jouer un rôle à la fois à l'imbibition de l'eau de pré-mouillage et au séchage. Le transport

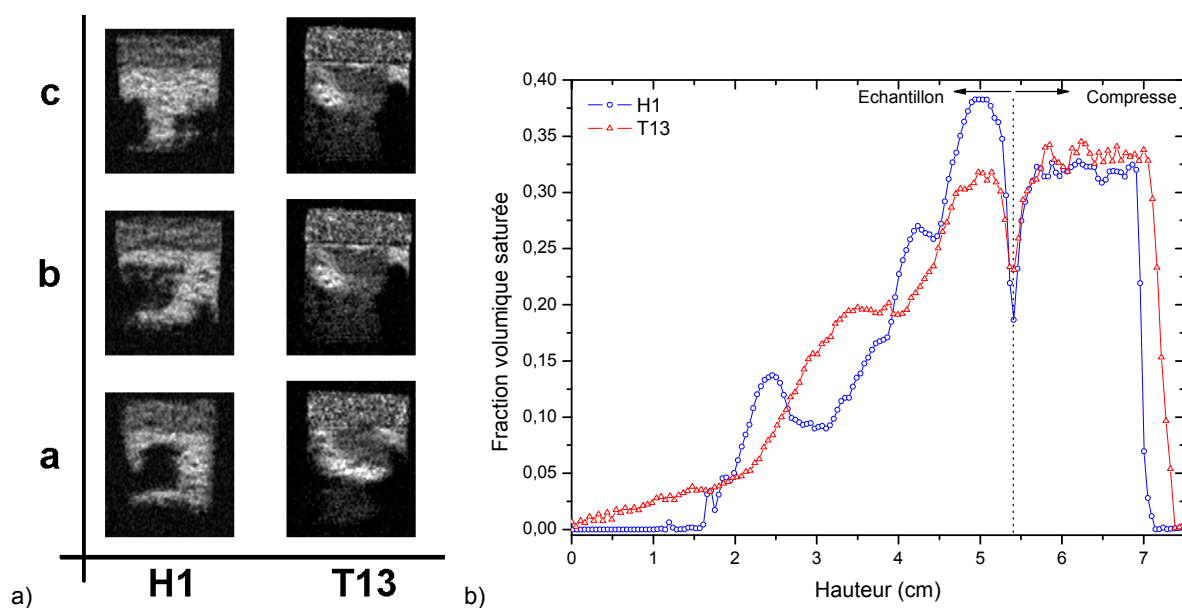


Figure 5.21. Distribution de l'eau dans les assemblages échantillon poreux – compresse du groupe intermédiaire (H1 et T13) 5min après l'application de l'eau de pré-mouillage et de la compresse. (a) Images IRM selon trois coupes (a, b et c) verticales parallèles. Les zones les plus claires sont les zones les plus saturées en eau. La compresse est située dans la partie supérieure de chaque image et se distingue de l'échantillon poreux par sa texture. (b) Profils IRM de la teneur en eau en fonction de la hauteur. Les profils ont été décalés de telle sorte que les interfaces échantillon-compresse soient alignées.

capillaire plus efficace dans cette zone permet d'expliquer que le séchage de ces assemblages devienne alors similaire à ceux du deuxième groupe avec stabilisation de la teneur en eau de la compresse et séchage de l'échantillon avant la compresse.

L'examen détaillé des trois groupes d'échantillons permet donc de conclure que les différences de comportement au séchage des huit assemblages échantillon poreux-compresse étudiés sont dues à des différences de microstructure des échantillons.

Une confirmation expérimentale claire de ce fait est fournie par la comparaison des échantillons B12 et T13. Tous deux ont été dessalés en même temps, dans la même enceinte, donc dans des conditions strictement identiques, et avec une compresse de même formulation. Leur comportement au séchage est néanmoins différent. B12 appartient au deuxième groupe, la teneur en eau dans la compresse reste élevée ($\theta > 0,3$) pendant la phase B du séchage du matériau poreux, alors que T13 est un représentant du cas intermédiaire dans lequel la compresse a déjà en partie séché avant que sa teneur en eau ne se stabilise à une valeur beaucoup plus faible ($\theta \approx 0,1$). Cette différence de comportement ne peut alors être attribuée qu'aux échantillons poreux eux-mêmes.

2.5. Nombre de Peclet

Les profils IRM obtenus lors du dessalement des échantillons permettent de calculer le nombre de Peclet (Pe) au cours du temps pour chacun des systèmes. Rappelons que ce nombre sans dimension (défini au chapitre 1, section 1.2.2) traduit la compétition entre deux mécanismes de transport des ions lors du

séchage, l'advection et la diffusion. L'advection, sous l'effet d'un gradient de teneur en eau, transporte les ions vers le front d'évaporation où ils s'accumulent. La diffusion, sous l'effet d'un gradient de concentration, transporte les ions de façon à maintenir la même concentration de chaque ion en tout point de la solution. Si $Pe \gg 1$, l'advection est le phénomène dominant du transport des ions, au contraire, lorsque $Pe \ll 1$, la diffusion prédomine sur l'advection.

Dans un assemblage échantillon salé-compresse soumis à un séchage, la compresse ne contient initialement pas de sel. A la fois l'advection et la convection vont donc contribuer à transporter les ions du matériau poreux vers la compresse. Au fur et à mesure du dessalement, les ions s'accumulent dans la compresse. Lorsque la concentration des ions dans la compresse devient supérieure à leur concentration dans le matériau poreux, la direction de transport des ions par diffusion s'inverse. La diffusion transporte alors les ions dans la direction opposée à l'advection.

Le nombre de Peclet moyen pour l'ion sodium est obtenu à partir de la teneur en eau moyenne calculée sur chaque profil IRM en considérant l'assemblage entier (échantillon poreux et compresse). Son évolution au cours du temps pour les assemblages présentant les deux comportements limites au séchage est présentée sur la figure 5.22.

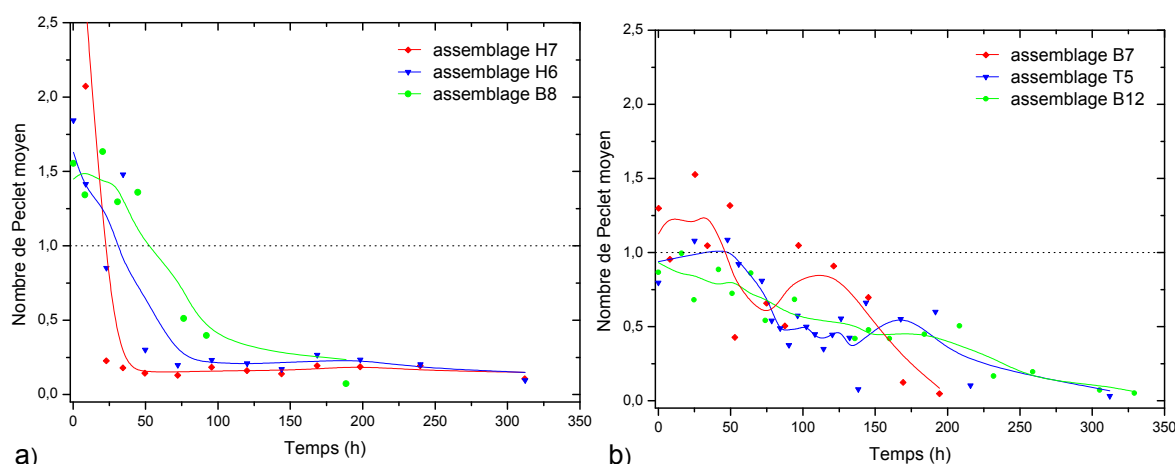


Figure 5.22. Evolution du nombre de Peclet moyen au cours du temps pour les six assemblages échantillon poreux - compresse présentant l'un des deux comportements limites : (a) séchage de la compresse avant l'échantillon poreux, (b) séchage de l'échantillon poreux avant la compresse. Condition ventilé pour H7 et non ventilé pour tous les autres échantillons. Les courbes sont les moyennes lissées sur deux points. $Pe=1$ est marqué par la ligne pointillée.

Le nombre de Peclet moyen (Pe_{moy}) du premier groupe d'échantillons (H6, H7 et B8) pour lesquels la compresse sèche avant l'échantillon poreux, est supérieur à 1 au début du dessalement (Figure 5.22a). L'advection domine par rapport à la diffusion et les ions sont donc rapidement transportés dans la compresse. Pe_{moy} décroît ensuite pendant toute la phase A (séchage de la compresse) tout en restant supérieur à 1.

Pe_{moy} devient inférieur à 1 approximativement au début de la phase B, une fois la compresse sèche (la figure 5.23 offre un rappel de l'évolution du taux de saturation des compresse). Il continue à décroître puis se stabilise à une valeur faible pendant le séchage de l'échantillon poreux. Pendant toute la phase B, la diffusion domine alors sur l'advection. La compresse étant sèche, le sel n'est en solution que dans

l'échantillon poreux. La diffusion est le mécanisme dominant, la concentration en ions dans le poreux tend alors à s'égaliser pendant son séchage et le sel cristallisera sur toute la hauteur de l'échantillon en fin de dessalement.

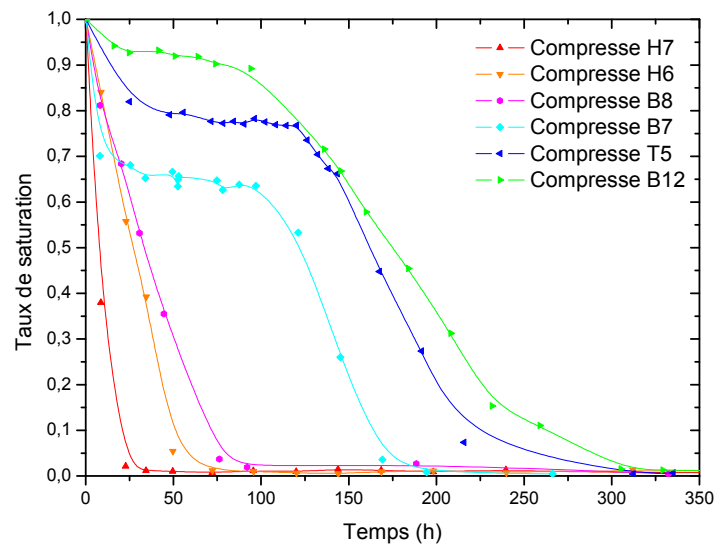


Figure 5.23. Taux de saturation des compresses en fonction du temps pour les six assemblages présentant l'un des deux comportements au séchage limites. Le taux de saturation initial des compresses est pris arbitrairement égal à 1 dans tous les cas.

Pour les échantillons du second groupe (B12, T5 et B7) pour lesquels l'échantillon sèche avant la compresse, Pe_{moy} est initialement proche de 1 (Figure 5.22b). Cela correspond à la très brève phase A et à une faible perte d'eau pour la compresse.

La phase B commence lorsque la teneur en eau dans la compresse se stabilise à une valeur élevée. Pendant cette phase, le Pe_{moy} décroît lentement de 1 à 0,5 environ. La diffusion des ions devient donc progressivement le mécanisme dominant au fur et à mesure que l'échantillon sèche.

Une fois l'échantillon quasi-sec, la phase C commence et la compresse sèche à son tour. Le Pe_{moy} , toujours inférieur à 1, décroît lentement pendant cette phase. L'échantillon poreux étant presque-sec, la majorité des ions a probablement été transférée dans la compresse pendant la phase B. Il est donc probable que leur concentration soit plus élevée dans la compresse que dans l'échantillon durant la phase C. La dominance de la diffusion sur l'advection aura donc pour conséquence de re-transporter les ions de la compresse dans l'échantillon poreux.

Une conséquence de ce résultat, s'il est confirmé, est que l'efficacité du dessalement serait plus élevée si la compresse était retirée humide du substrat, c'est-à-dire à la fin de la phase B, et non sèche à la fin de la phase C.

3. Efficacité du dessalement

Le dessalement est arrêté lorsque le profil IRM de la teneur en eau dans l'assemblage montre que la compresse est sèche et que le matériau poreux ne contient plus qu'une faible quantité d'eau (généralement

moins de 10% de l'eau initialement contenue dans le système). Le chlorure de sodium contenu dans chaque compresse est alors quantifié par chromatographie ionique ce qui permet de calculer l'efficacité du dessalement. Après quelques remarques sur la préparation des échantillons, les résultats obtenus seront présentés. On cherchera alors à mettre en relation l'efficacité du dessalement avec le comportement au séchage des différents assemblages.

3.1. Préparation des échantillons

L'échantillon et sa compresse sont extraits du porte-échantillon, puis la compresse retirée de la surface du matériau poreux. Cette dernière étape est grandement facilitée par la présence de la couche de séparation. Le dosage du sel dans chaque compresse est alors réalisé en suivant la procédure Normal 13/83 [Grup83] modifiée comme il suit.

La compresse est d'abord mise à l'étuve à 120°C pendant une nuit, puis la totalité de compresse sèche est réduite en poudre à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate. La poudre est transférée dans un erlenmeyer de 250mL, 100mL d'eau déionisée sont ajoutés et le récipient scellé par deux couches de Parafilm pour limiter l'évaporation. L'ensemble est mélangé pendant 72 heures à l'aide d'un agitateur magnétique puis laissé reposer 24 heures pour décanter les résidus insolubles.

La conductivité de la solution surnageante est alors mesurée à l'aide d'un conductimètre (voir chapitre 2, section 2.6.2 pour plus de détails sur la méthode). La solution est agitée à nouveau pendant 24 heures et sa conductivité remesurée. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que la variation entre deux mesures successives soit inférieure à 1%. Dans la pratique, ceci a été obtenu dès la deuxième mesure dans tous les cas. La concentration des principaux ions de la solution est ensuite mesurée par chromatographie ionique (voir chapitre 2, section 2.7 pour des détails sur cette méthode d'analyse).

3.2. Résultats

Tous les calculs d'efficacité du dessalement sont effectués sur les ions chlorures. La concentration en ions dans l'eau déionisée et dans les compresses vierges a été mesurée en même temps que celle dans les compresses de dessalement contaminées. Les compresses vierges ont la même formulation que celles employées pour les dessalements mais elles sont séchées dans une boîte de Pétri sans être au contact avec un échantillon poreux. Ces valeurs « à blanc » ont été incorporées dans le calcul de l'efficacité du dessalement. La concentration en ions chlorures est loin d'être négligeable dans les compresses contenant des billes de verre (Tableau 5.4).

<i>Echantillon</i>	<i>Concentration en ions chlorure</i>
Eau déionisée [mg.mL ⁻¹]	0,2451
Compresses [mg.g ⁻¹ de compresse]	
1:5:3 Kaolin:Billes de verre 90-150µm:Eau	0,1769
1:5:3 Kaolin:Billes de verre distribution normalisée:Eau	0,1781
1:0,5:4:3,3 Kaolin:Cellulose:Sable distribution normalisée:Eau	0,0078

Tableau 5.4. Concentration en ions chlorure dans l'eau déionisée et les compresses vierges de même formulation que celles utilisées lors des expériences de dessalement.

L'efficacité du dessalement est calculée sur la base des ions chlorure (Cl⁻) et est définie comme étant :

$$\text{Efficacité du dessalement} = \frac{m_{\text{Cl}^- \text{ extrait}}}{m_{\text{Cl}^- \text{ poreux}}} \times 100 \quad (5.3)$$

$m_{\text{Cl}^- \text{ extrait}}$: Ions chlorure extraits du poreux par la compresse [g]

$m_{\text{Cl}^- \text{ poreux}}$: Ions chlorure contenus dans l'échantillon poreux à l'application de la compresse [g]

Avec, en tenant compte des ions contenus dans l'eau déionisée et les compresses vierges,

$$m_{\text{Cl}^- \text{ extrait}} = m_{\text{Cl}^- \text{ chromat}} - m_{\text{Cl}^- \text{ compresse}} \quad (5.4)$$

$m_{\text{Cl}^- \text{ chromat}}$: Ions chlorure contenus dans la compresse quantifiés par chromatographie ionique [g]

$m_{\text{Cl}^- \text{ compresse}}$: Ions chlorure contenus dans la compresse vierge [g]

$$\text{et} \quad m_{\text{Cl}^- \text{ poreux}} = m_{\text{Cl}^- \text{ salage}} + m_{\text{Cl}^- \text{ pré-mouillage}} \quad (5.5)$$

$m_{\text{Cl}^- \text{ salage}}$: Ions chlorure contenus dans l'échantillon poreux après salage [g]

$m_{\text{Cl}^- \text{ pré-mouillage}}$: Ions chlorure introduits par l'eau déionisée de pré-mouillage [g]

Les données concernant l'efficacité du dessalement pour les assemblages échantillon – compresse étudiés sont résumés dans le tableau 5.5. En supplément de l'efficacité du dessalement exprimée en pourcent, la masse d'ions chlorure extraits par unité de surface de l'échantillon, c'est-à-dire la densité de chlorures extraits [mg.cm⁻²] a été calculée.

<i>Echantillon</i>	<i>Compresse (proportions volumiques)</i>	<i>Chlorures contenus dans l'échantillon à l'application de la compresse [g]</i>	<i>Chlorures extraits de l'échantillon par la compresse [g]</i>	<i>Densité de chlorures extraits [mg.cm⁻²]</i>	<i>Efficacité du dessalement [%]</i>
Séchage de l'échantillon poreux avant la compresse					
B12	1K:0,5CL:4SN:3,3E	0,222	0,221	11,5	99,6
T5	1K:5V ₉₀₋₁₅₀ :3E	0,146	0,178	9,8	121,7
B7	1K:5VN:3E	0,221	0,225	11,7	101,7
Séchage de la compresse avant l'échantillon poreux					
B8	1K:5V ₉₀₋₁₅₀ :3E	0,267	0,248	13,0	93,1
H6	1K:5V ₉₀₋₁₅₀ :3E	0,644	0,421	22,1	65,5
H7	1K:5V ₉₀₋₁₅₀ :3E	0,678	0,361	18,9	53,2
Cas intermédiaire					
T13	1K:0,5CL:4SN:3,3E	0,656	0,506*	26,6*	77,1*
H1	1K:5V ₉₀₋₁₅₀ :3E	0,224	0,224	12,4	100,0
Echantillon non étudié à l'IRM					
B1	1K:5V ₉₀₋₁₅₀ :3E	0,284	0,260	13,5	91,8

Tableau 5.5. Efficacité du dessalement des échantillons étudiés calculée à partir des ions chlorures. (*) pour l'échantillon T13, la mise à nu du barreau aimanté lors de la mise en solution de la compresse a introduit une pollution et rendu impossible le dosage

des chlorures par chromatographie ionique. Pour cet échantillon, la masse de chlorures extraits a été approximée comme étant la différence de poids de l'échantillon avant et après dessalement.

3.3. Discussion

Les deux comportements au séchage limites distingués précédemment conduisent à des efficacités de dessalement différentes.

Lorsque la compresse sèche avant l'échantillon poreux, seule une fraction du sel initialement contenu dans l'échantillon est transportée dans la compresse, à savoir le sel dissout dans l'eau transférée à la compresse avant son séchage total. Or cette eau transférée ne représente que 12%, 14% et 48% de l'eau initialement contenue dans les échantillons H7, H6 et B8 respectivement. Comme il a été vu précédemment, une fois la compresse sèche, la diffusion devient le mécanisme dominant du transport des ions dans l'échantillon. Il y a donc une re-répartition du sel restant non extrait dans l'ensemble du matériau poreux.

Les échantillons présentant ce type de comportement au séchage ont effectivement une efficacité de dessalement plus faible. Seulement la moitié (53%) ou les deux-tiers (65%) du sel présent dans les échantillons H7 et H6, respectivement, est extrait par la compresse. L'efficacité d'extraction de B8 est cependant plus élevée (93%). Ceci est probablement dû à la faible quantité de sel (moins de la moitié du sel contenu dans H7 ou H6) présent dans l'échantillon avant dessalement. Ce peu de sel est probablement proche de la surface libre de l'échantillon, facilement accessible et donc presque complètement extrait.

A l'inverse, lorsque l'échantillon poreux sèche avant la compresse, la grande majorité ($87,25\% \pm 2,50$) de l'eau initialement contenue dans l'échantillon, et donc également les ions qu'elle contient, est pompée par la compresse sur toute la hauteur de l'échantillon. Ce comportement aboutit à un dessalement plus efficace.

Pour les trois échantillons (T5, B7 et B12) présentant ce type de comportement, l'efficacité de dessalement est supérieure à 99%. Le dessalement peut donc être considéré comme total.

Il est intéressant de remarquer que les deux échantillons (H1 et T13) qui présentaient un comportement au séchage intermédiaire sont également bien dessalés. Il semblerait donc que c'est le fait que l'échantillon poreux sèche avant la compresse, même si celle-ci a déjà perdu la moitié de sa teneur en eau initiale, qui est déterminant pour obtenir une bonne efficacité de dessalement.

Il faut cependant rester prudent car pour l'échantillon T13 un problème expérimental a empêché de mesurer la concentration des chlorures par chromatographie ionique, l'efficacité du dessalement a été calculée indirectement de manière moins précise.

Au-delà de l'efficacité d'extraction, on peut aussi s'intéresser à la masse de chlorures extraits par les compresses. Les six échantillons (H1, B1, T5, B7, B8 et B12) dont l'efficacité de dessalement est

supérieure à 93% sont également tous des échantillons qui contiennent une faible quantité de sel avant dessalement (en moyenne $m_{Cl^-}=0,226g\pm0,026$).

Les trois autres échantillons (H6, H7 et T13) dont l'efficacité d'extraction est plus faible (comprise entre 53% et 77%) contiennent près du double de sel (en moyenne $m_{Cl^-}=0,429g\pm0,059$). Une seule application de compresse ne suffit donc pas pour obtenir un dessalement total lorsque la quantité de sel dans le poreux est élevée.

Sur le faible nombre d'échantillons examinés dans cette étude, la masse de chlorures extraits semble assez bien corrélée ($r=0,966$) à la masse de chlorures initialement contenus dans les échantillons (Figure 5.24). Il est donc regrettable qu'aucun des trois échantillons pour lesquels l'échantillon poreux sèche avant la

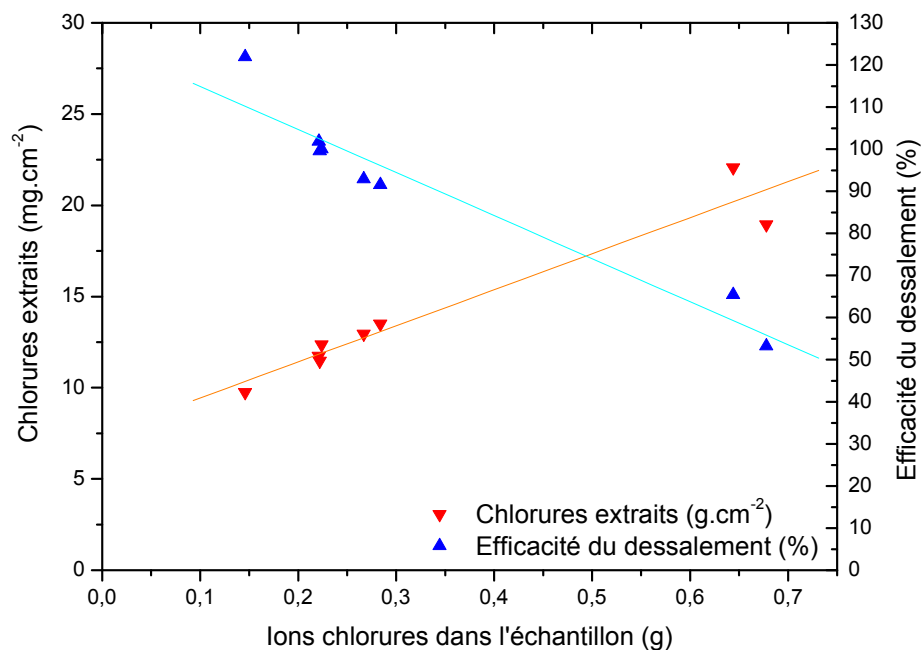


Figure 5.24. Efficacité du dessalement et densité de chlorures extraits en fonction de la quantité d'ions chlorure présents dans chaque échantillon à l'application de la compresse. L'échantillon T13 pour lequel l'efficacité de dessalement a été mesurée différemment a été exclu de ce graphe.

compresse ne contienne une quantité de sel initiale importante. Ceci aurait permis de renforcer la conclusion avancée concernant le lien entre le comportement au séchage des assemblages et l'efficacité du dessalement.

4. Conclusion

Le suivi par IRM du dessalement d'assemblages échantillon poreux – compresse a permis de distinguer deux comportements au séchage limites.

Pour un premier groupe d'échantillons, la compresse sèche complètement avant que la majorité de l'eau contenue dans le matériau poreux n'ait pu s'évaporer. Pour un second groupe d'échantillons, le comportement inverse est observé, le matériau poreux sèche quasi entièrement avant la compresse.

Cette différence de comportement semble essentiellement être due à la microstructure du substrat lui-même. La répartition de l'eau dans l'échantillon poreux à l'instant initial, qui reflète la microstructure du matériau, est un bon indicateur du comportement au séchage de l'assemblage.

Pour les échantillons dont les tailles de pores sont homogènes sur une section horizontale, la pénétration de l'eau de pré-mouillage est plus lente et seule la partie supérieure de l'échantillon est imbibée au début du séchage de l'assemblage. L'eau de pré-mouillage continue sa progression vers le bas de l'échantillon au début du dessalement, s'éloignant ainsi de la compresse. Celle-ci sèche alors avant le matériau poreux.

Pour les échantillons plus hétérogènes dans leur structure, qui possèdent, à une hauteur donnée, des petits et des grands pores, l'eau de pré-mouillage imprègne l'échantillon plus rapidement et plus en profondeur mais de manière plus irrégulière sur une section horizontale. En effet, pour un même laps de temps après l'application de l'eau de pré-mouillage, la pénétration de l'eau sera plus importante à travers les pores de plus grand diamètre (loi de Washburn, équation 5.2). Ce sont ces chemins préférentiels de transport qui expliquent la répartition de l'eau au début du dessalement. Leur existence explique l'absence de transport de l'eau de pré-mouillage vers le bas de l'échantillon après le début du séchage, mais aussi un pompage par capillarité de l'eau par la compresse plus efficace. Ceci aboutit au séchage de l'échantillon poreux avant la compresse.

Pour tous les échantillons, la compresse est mise en place dès l'absorption complète de l'eau de pré-mouillage par le matériau poreux, c'est-à-dire dès que l'eau disparaît de la surface de l'échantillon, indépendamment de sa vitesse de pénétration à l'intérieur du matériau. On est donc en droit de se demander si on n'observerait pas le même comportement au séchage pour tous les échantillons, quelle que soit leur microstructure, si la compresse n'était appliquée (ou le séchage démarré) qu'une fois le processus d'imbibition de l'eau de pré-mouillage terminé.

L'absence de ventilation pendant le dessalement semble également être une condition nécessaire (mais pas suffisante) pour assurer que l'échantillon sèche avant la compresse. Enfin, la nature de la compresse, en particulier la présence de cellulose, ne semble pas avoir une influence déterminante sur le comportement au séchage des systèmes.

La quantification des chlorures contenus dans les compresses en fin de dessalement montre que le dessalement est total lorsque la compresse reste humide pendant toute la durée du séchage du substrat. Pour améliorer le dessalement d'un matériau par la méthode des compresses, il faut donc s'assurer que celle-ci reste saturée pendant le traitement.

Il faut cependant noter que quels que soient les conditions extérieures, les assemblages étudiés, ou leur comportement au séchage, si la quantité de sel présent dans l'échantillon est faible, celui-ci est totalement extrait. Il est donc particulièrement important pour les études futures de travailler avec des échantillons contenant une quantité plus importante de sel, par exemple en les salant avec une solution saturée de chlorure de sodium. Ceci permettra de confirmer que l'efficacité du dessalement est bien liée au comportement au séchage des assemblages.

Pour que la compresse reste saturée pendant le dessalement, il faut d'abord s'assurer que celui-ci se fait sans ventilation. Ceci est souvent difficile à mettre en place dans la pratique lors du traitement de monuments historiques exposés aux éléments. Une première piste d'étude future serait de travailler sur des moyens de contrôle du taux d'évaporation au niveau de la compresse. L'idée d'utiliser, à la surface de la compresse, une membrane dont la perméabilité à la vapeur d'eau est contrôlée a déjà été évoquée dans la littérature et mériterait qu'elle soit explorée plus en détail.

Une autre piste de recherche est la formulation des compresses. Une étude de compresses ayant des formulations beaucoup plus variées que celles étudiées ici permettrait peut-être d'obtenir une compresse dont la teneur en eau reste naturellement élevée plus longtemps pendant le dessalement.

Ces expériences ont également montré le rôle prépondérant que joue la microstructure du substrat lui-même, un paramètre imposé dans la pratique, dans le comportement au séchage du système. Cependant, si le fait de démarrer le dessalement seulement une fois l'imbibition de l'eau de pré-mouillage par le matériau terminée conduit pour tous les échantillons à un seul comportement au séchage, cela permettrait, par une simple modification de la procédure expérimentale, d'améliorer l'efficacité du dessalement quelle que soit la microstructure du substrat.

D'un point de vue pratique, la mise au point de la procédure expérimentale a fourni quelques enseignements intéressants.

Pour le matériau poreux modèle utilisé ici, l'utilisation d'une couche de séparation s'est révélée indispensable lors de l'usage d'une compresse contenant du kaolin (donc probablement n'importe quelle argile de manière plus générale) afin d'éviter le colmatage des pores du substrat par les particules d'argile. Cependant, l'utilisation d'une couche de séparation n'est pas sans effets indésirables. En particulier, elle crée des zones de discontinuité hydraulique entre le matériau poreux et la compresse, constituant ainsi une barrière partielle au transfert d'eau du substrat vers la compresse.

Un pré-mouillage a également été nécessaire pour les matériaux utilisés lors de ces expériences (échantillon poreux modèle et compresse) afin d'obtenir la pénétration d'une quantité suffisante d'eau dans le substrat, sur une certaine profondeur, pour dissoudre les sels cristallisés. Il est néanmoins possible que l'utilisation d'une compresse dont la teneur en eau est beaucoup plus élevée (des compresses à forte teneur en cellulose par exemple) puisse dispenser de pré-mouiller l'échantillon. Une étude détaillée portant sur le pré-mouillage reste encore à mener.

Conclusion et pistes d'études futures

Ce travail de recherche avait pour objectif d'améliorer la compréhension des mécanismes du dessalement des matériaux poreux par la méthode des compressees. Il cherchait en particulier à identifier les paramètres principaux qui gouvernent le transport de l'eau et des ions au sein du système, phénomène physique au cœur de cette méthode, afin de pouvoir améliorer l'efficacité de cette dernière. L'objectif ultime des recherches menées sur le dessalement par compressees est de pouvoir recommander au praticien la formulation de la compresse et la procédure qui mèneront à un dessalement optimum, connaissant les caractéristiques du substrat poreux et du système salin.

Dans la pratique, deux des éléments d'un système de dessalement sont prédéterminés : le matériau poreux et les sels qui le contaminent. Le praticien contrôle, lui, la formulation de la compresse et la procédure de dessalement au sens large, c'est-à-dire à la fois la mise en œuvre pratique du traitement et les conditions extérieures pendant le dessalement. Les expériences menées ont donc toutes utilisé un matériau poreux modèle contaminé par du chlorure de sodium pour se concentrer d'une part, sur la caractérisation des compressees et d'autre part, sur l'étude du dessalement lui-même par un suivi en temps réel par imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM).

Les compressees ont d'abord été caractérisées indépendamment de tout substrat et de tout sel afin d'étudier la relation entre les matériaux qui les constituent et les propriétés des compressees. La démarche a été d'étudier systématiquement des mélanges d'argile (kaolin), de granulat (sable ou billes de verre), éventuellement de cellulose, et d'eau, de plus en plus complexes pour pouvoir mettre en évidence la contribution de chaque composant aux propriétés globales de la compresse.

Les expériences menées ont montré que l'ajout de kaolin, par la taille micrométrique de ses particules, accroît la force capillaire d'un mélange. Ceci favorise le transport de l'eau, et avec elle des ions dissous, du matériau poreux contaminé vers la compresse. La présence d'une argile dans une compresse aide donc au dessalement du substrat. Il est probable que d'autres matériaux ayant également des particules de très petite taille puissent jouer un rôle similaire.

La contribution des granulats inertes aux propriétés globales d'une compresse a été étudiée de façon approfondie. Les études ont établi qu'en présence de kaolin, la nature (sable ou billes de verre) ou la granulométrie de l'agrégat n'influencent pas le séchage ou la perméabilité d'une compresse. Dans les proportions employées dans cette étude, une compresse kaolin-granat-eau conserve les caractéristiques

d'un mélange kaolin-eau. S'il n'influence pas les caractéristiques de transport de l'eau de la compresse, le granulat joue néanmoins des rôles secondaires importants. Il contribue notamment à limiter le retrait au séchage de la compresse et donc à améliorer son adhésion au support, adhésion qui est indispensable pour assurer le transport de l'eau liquide vers la compresse. L'ajout d'un granulat dans une compresse reste donc utile même si le choix du granulat lui-même est plus secondaire.

L'addition de fibres de cellulose à une compresse kaolin-granulat-eau a pour conséquence notable de ralentir, ou plus exactement de prolonger, son séchage. La capacité de rétention d'eau de la cellulose est surtout apparente pendant la deuxième phase du séchage, lorsque la teneur en eau de la compresse est faible. Le maintien d'une compresse humide pendant un temps long étant favorable à l'extraction des sels, l'ajout de cellulose aide au dessalement d'un matériau poreux.

Le dessalement d'échantillons poreux modèles artificiellement contaminés par du chlorure de sodium a ensuite été étudié par IRM. L'efficacité du traitement a été mesurée par quantification des ions chlorure extraits par la compresse. Le suivi en temps réel du séchage des assemblages échantillon poreux-compresse a mis en évidence deux comportements limites.

Le premier se distingue par le séchage complet de la compresse alors que la majorité de l'eau initiale est encore contenue dans l'échantillon. Les ions ne pouvant être extraits du matériau qu'en solution, seule une fraction du sel est alors transférée dans la compresse. Ce comportement au séchage semble conduire à une plus faible efficacité de dessalement avec, pour la plupart des échantillons, entre la moitié et les deux tiers du sel extrait.

Le second comportement au séchage limite observé est caractérisé par le fait que la compresse conserve un taux de saturation élevé et constant pendant toute la durée de séchage du matériau poreux. Ce n'est que lorsque ce dernier est quasiment sec que la compresse sèche à son tour. La quasi-totalité de l'eau initialement contenue dans l'échantillon, et donc les ions qu'elle contient, est alors pompée par la compresse, ce qui aboutit à un dessalement quasi-total des échantillons.

Il faut cependant faire remarquer que si le matériau poreux contient une très faible quantité de sel, celui-ci sera entièrement extrait, quel que soit le comportement au séchage du système. Ceci est probablement dû au fait que ce sel est concentré très près de la surface libre du matériau, il est donc très accessible.

Les expériences de dessalement ont donc montré que tout élément qui favorisera le séchage de l'échantillon poreux avant celui de la compresse améliorera l'efficacité du dessalement.

Une variable de la procédure de dessalement qui a été étudiée est la ventilation. Les études ont montré que l'absence de ventilation pendant le dessalement est une condition nécessaire (mais pas suffisante) pour que la compresse reste saturée pendant le séchage de l'échantillon.

La composition de la compresse, parmi le nombre restreint étudié, ne semble pas influencer le comportement au séchage des assemblages et donc l'efficacité du dessalement. Des expériences sur des mortiers dessalants ont montré qu'il était nécessaire que le mortier (ici l'équivalent de la compresse) ait des pores de diamètre plus petit que ceux du substrat pour assurer qu'il soit le dernier à sécher [Petk05]. On

remarquera cependant que la présence du kaolin, un matériau ayant des particules de très faible diamètre, ne garantit pas pour autant le séchage du matériau poreux avant celui de la compresse.

Cette étude a également mis en évidence l'importance de la microstructure du substrat lui-même (variation locale de la porosité et de la distribution de taille des pores), un paramètre imposé dans la pratique, dans le comportement au séchage des assemblages et donc dans l'efficacité du dessalement.

L'imprégnation par l'eau de pré-mouillage d'un échantillon poreux dont les tailles des pores (sur une section horizontale) sont proches est plus lente et plus homogène que celle d'un échantillon dont la microstructure est plus hétérogène, présentant des grands et des petits pores. La présence de pores de tailles différentes crée des chemins préférentiels de transport de l'eau à travers lesquels l'imbibition sera plus rapide et donc plus profonde pour un même temps d'équilibrage. Pour ces échantillons, il n'y a alors que très peu de transport de l'eau de pré-mouillage vers le bas de l'échantillon après le début du séchage. Le pompage de l'eau par la compresse par capillarité sera également plus efficace. Ceci conduira au séchage quasi-complet de l'échantillon poreux alors que la compresse est encore saturée et donc, en fin de compte, à un dessalement plus efficace.

Dans la pratique, la microstructure du substrat est prédéterminée. Cependant, l'efficacité du dessalement pourra probablement être améliorée si au lieu d'appliquer la compresse dès que l'eau de pré-mouillage est absorbée, on attend que l'eau ait atteint sa profondeur maximale de pénétration. Une telle information peut être obtenue à l'aide de capteurs insérés dans le substrat mais elle peut aussi être approximée au préalable, de manière plus simple et moins destructive, sur des échantillons représentatifs du matériau poreux.

Les résultats de cette étude permettent d'esquisser un certain nombre de pistes de recherche futures.

Le premier domaine où des recherches pourraient continuer à être menées est celui de la relation entre la formulation des compresses et leurs propriétés. La revue de la littérature avait mis en évidence la tendance actuelle à l'utilisation de compresses multi-composant de plus en plus complexes. Ce travail de recherche a confirmé le bien-fondé d'une telle orientation, il reste maintenant à élargir l'éventail des formulations étudiées. Il s'agit d'une part, d'étendre la gamme des matériaux utilisés, en incluant en particulier des micro-granulats à porosité ouverte de type Poraver qui, contrairement aux granulats inertes, pourront eux influencer les propriétés de transport de l'eau de la compresse. Il serait également intéressant de trouver des matériaux ou des adjuvants qui maintiendraient naturellement une teneur en eau élevée dans la compresse de manière plus décisive que la cellulose, favorisant ainsi l'extraction des sels.

D'autre part, il est nécessaire d'étudier l'influence des proportions des différents composants sur les propriétés de la compresse, un domaine d'étude qui n'a ici été qu'effleuré. De telles recherches doivent avoir pour but de permettre de prédire les propriétés d'une compresse connaissant sa formulation afin de pouvoir élaborer la compresse la plus adaptée pour chaque substrat à dessaler.

Une deuxième facette de l'étude des compressees est l'identification du lien entre les propriétés de ces dernières et leur efficacité de dessalement. Bien que les expériences menées ici n'aient pas mis en évidence une influence de la formulation de la compresse sur le résultat du dessalement, des études publiées utilisant d'autres types de compressees ont abouti à des conclusions différentes. Il semble alors important d'identifier les propriétés qui sont les plus pertinentes pour prédire l'efficacité de dessalement d'une compresse, puis de mettre au point des procédures standardisées de caractérisation en s'inspirant peut-être de celles existantes pour les mortiers.

En particulier, il serait très utile de pouvoir disposer d'une technique simple pour caractériser la distribution de la taille des pores d'une compresse. Une étude récente [Aura08] semble indiquer qu'une compresse sèche conserve les caractéristiques poreuses de la compresse humide, ce qui permettrait alors d'utiliser toutes les techniques classiques de porosimétrie (intrusion de mercure, etc.). Cependant, les détails de cette étude restent à publier.

Le second et vaste domaine d'étude concerne la procédure de dessalement au sens large.

Les expériences ont montré que l'absence de ventilation est une condition nécessaire pour que la compresse reste saturée pendant le séchage du matériau poreux et donc, pour que le dessalement soit efficace. Dans la pratique, l'environnement extérieur d'un monument historique est difficilement maîtrisable. Il paraît donc important de chercher des méthodes de contrôle du taux d'évaporation à la surface de la compresse afin de limiter l'influence des conditions extérieures sur le dessalement.

Une procédure traditionnellement employée dans certaines circonstances est de recouvrir la compresse après son application d'un film plastique imperméable pendant plusieurs jours puis de le retirer. Cette pratique permet au système de dessalement d'atteindre un état d'équilibre avant le début du séchage mais ne permet pas de contrôler ce dernier. Il semble alors intéressant, comme il a déjà été brièvement évoqué dans la littérature [Faug85, Ettl03], d'utiliser plutôt pour cette procédure un film à perméabilité contrôlée (semi-perméable à la vapeur d'eau) qui resterait en place pendant toute la durée du dessalement. Des membranes artificielles semi-perméables ont déjà été développées dans des domaines industriels très variés, de la construction des bâtiments aux vêtements de sport en passant par les industries de la santé. Un tel film, à priori réutilisable de nombreuses fois, serait un moyen de contrôler le séchage d'une manière simple et pratique.

Dans les expériences menées ici, l'utilisation d'une couche de séparation s'est révélée indispensable pour éviter le colmatage des pores du matériau poreux modèle par les particules du kaolin des compressees. Une des conséquences négatives de son emploi est l'apparition de zones de discontinuité hydraulique, barrières partielles au transfert de l'eau, à l'interface entre le matériau poreux et la compresse. Bien que l'usage d'une telle couche ne soit pas forcément nécessaire pour tous les systèmes, il existera toujours des supports dont la fragilité exigera son utilisation. L'amélioration des performances des couches de séparation est donc un domaine de recherche à explorer dans le futur.

Des papiers japon de différents grammages et d'autres matériaux en feuille, tissés et non tissés, en fibres naturelles et artificielles, sont aujourd'hui les couches de séparation les plus couramment employées en conservation-restauration. Un test rapide conduit sur une large gamme de ces matériaux a montré que s'ils adhèrent bien à une pierre sculptée lorsqu'ils sont appliqués mouillés, tous ces matériaux en feuille se décolle rapidement du support dès que leur surface sèche. Il semble donc intéressant d'étudier dans le futur d'autres types de matériaux qui puissent rester en contact avec le substrat poreux et la compresse pendant toute la durée du séchage. Ils doivent également pouvoir être retirés du support sans dommages et ne pas entraver le transport de l'eau et des ions. Une idée serait d'appliquer sur le substrat une fine couche d'une pâte humide de fibres lâches (des fibres de cellulose par exemple [Sied94, Sied95a&b, Sied96]) suffisamment longues pour qu'elles ne pénètrent pas dans le réseau poreux du substrat. Un tel matériau, qui s'adapterait aussi plus facilement à une surface sculptée qu'un matériau en feuille, serait ensuite recouvert de la compresse.

Un autre point qu'il semble important d'étudier dans l'avenir est la question du pré-mouillage. Le matériau poreux utilisé dans cette étude a nécessité un pré-mouillage systématique pour obtenir une imprégnation suffisante de l'échantillon, mais cette variable n'a pas été examinée dans le détail.

Deux aspects sont à considérer successivement. Le premier concerne la quantité d'eau de pré-mouillage à appliquer pour obtenir un dessalement optimal, quantité qui dépendra probablement des caractéristiques poreuses du matériau à dessaler. Une fois qu'est déterminé le volume optimal d'eau que doit contenir le matériau poreux en début de dessalement, il faut alors évaluer si celui-ci doit être apporté par un pré-mouillage ou s'il peut être apporté uniquement par la compresse (dans le cas où celle-ci a naturellement une teneur en eau très élevée par exemple).

Dans la très grande majorité des cas publiés dans la littérature, la compresse est retirée du substrat une fois sèche. Cependant, les expériences menées dans le cadre de ce travail de recherche semblent indiquer qu'une fois le matériau poreux quasi-sec, il y a rediffusion d'une partie des ions de la compresse vers le substrat pendant la phase de séchage de la compresse.

Il serait donc intéressant de voir si l'efficacité du dessalement ne pourrait pas être améliorée par le retrait de la compresse lorsqu'elle est encore humide, dès que le substrat a atteint un taux de saturation constant mais très faible. Ceci permettrait également de réduire la durée de chaque application. Dans la pratique, une telle procédure nécessiterait probablement l'utilisation de capteurs d'humidité pour pouvoir enlever la compresse au moment approprié. Cette démarche peut sembler lourde mais elle est déjà utilisée dans le procédé breveté de dessalement Tollis [Fant00].

Une des questions récurrentes des praticiens sur le dessalement par compresses porte sur le nombre d'applications qu'il est nécessaire d'employer. Ce point n'a intentionnellement pas été abordé dans ce travail de recherche. Ce dernier s'est en effet d'avantage intéressé aux mécanismes du dessalement, mécanismes qui seront les mêmes pour la première compresse ou pour les suivantes. Le nombre

d'applications dépendra, non seulement du substrat et de la concentration initiale de sel, mais aussi de la concentration de sel cible que l'on cherche à obtenir après dessalement, concentration qui ne fait pas aujourd'hui l'objet d'un consensus. Ce point semble donc être moins un sujet de recherche qu'une question d'optimisation, notamment économique, du dessalement où un compromis entre le coût d'application d'une nouvelle compresse et le gain d'extraction de sel qu'elle apporte doit être cherché.

Le dernier domaine qu'il semble indispensable d'aborder dans le futur est celui de la modélisation. Face au nombre élevé de variables d'un système de dessalement, en particulier les variantes quasi-illimitées de formulation de compresse et de procédures de dessalement, il semble essentiel de développer des modèles numériques en complément des travaux expérimentaux. Cette démarche commence à voir le jour dans quelques travaux de recherche sur le dessalement par compresse [Ettl03] et devrait être poursuivie.

Bibliographie

- [AgaK01] The Aga Khan trust for culture, historic cities support programme. 2001. *The Eastern Ayyubid wall of Cairo: study findings and recommended conservation programme*. HCSP technical brief 4.
- [Ales84] Alessandrini, G., G. Dasso, R. Bugini et L. Formica. 1984. The technical examination and conservation of the portal of St. Aquilino's chapel in the Basilica of St. Lorenzo, Milan. *Studies in conservation* 29 (4): 161-171.
- [Aren93] Arendt, C. 1993. Trockenlegungs- und Salzbekämpfungsmaßnahmen an Mauerwerk. *Bautenschutz + Bausanierung* 16 (4): 53-57.
- [Aren01] Arendt, C. et J. Seele. 2001. *Feuchte und Salze in Gebäuden: Ursachen, Sanierung, Vorbeugung*. Leinfelden-Echterdingen, Germany: Verlagsanstalt Alexander Koch.
- [Arno82] Arnold, A. 1982. Rising damp and saline minerals. In *Proceedings of the 4th international congress on the deterioration and preservation of stone objects, Louisville, 7-9 July 1982*. Louisville, USA: University of Louisville. 11-28.
- [Arno85a] Arnold, A. et A. Kueng. 1985. Crystallization and habits of salt efflorescences on walls I: methods of investigation and habits. In *Proceedings of the 5th international congress on deterioration and conservation of stone, Lausanne, 25-27 September 1985*. Lausanne: Presses polytechniques romandes. 255-267.
- [Arno85b] Arnold, A. et K. Zehnder. 1985. Crystallization and habits of salt efflorescences on walls II: conditions of crystallization. In *Proceedings of the 5th international congress on deterioration and conservation of stone, Lausanne, 25-27 September 1985*. Lausanne: Presses polytechniques romandes. 269-277.
- [Arno86] Arnold, A., A. Küng et K. Zehnder. 1986. Deterioration and preservation of Carolingian and mediaeval mural paintings in the Münstair Convent (Switzerland) - Part I: decay mechanisms and preservation. In *Case studies in the conservation of stone and wall paintings: preprints of the contributions to the Bologna congress, 21-26 September 1986*. London: International institute for conservation of historic and artistic works. 190-194.
- [Arno88] Arnold, A. et K. Zehnder. 1988. Decay of stone materials by salts in humid atmosphere. In *Proceedings of the 6th international congress on deterioration and conservation of stone, Torun, 12-14 September 1988*. Torun: Nicholas Copernicus university press. 138-148.
- [Arno90] Arnold, A. et K. Zehnder. 1990. Salt weathering on monuments. In *The influence of coastal environment and salt spray on limestone and marble: proceedings of the 1st international symposium on the conservation of monuments in the Mediterranean basin, Bari, 7-10 June 1989*. Brescia: Grafo Edizioni. 31-58.
- [Arno91] Arnold, A. et K. Zehnder. 1991. Monitoring wall paintings affected by soluble salts. In *The conservation of wall paintings: proceedings of a symposium, London, 13-16 July 1987*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute. 103-135.
- [Arno96] Arnold, A. 1996. Altération et conservation d'oeuvres culturelles en matériaux poreux affectés par des sels. In *Le dessalement des matériaux poreux: 7es journées d'études de la SFIIC, Poitiers, 9-10 mai 1996*. Champs-sur-Marne: Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works. 3-20.
- [Ashu88] Ashurst, J. et N. Ashurst. 1988. Removal of soluble salts from masonry ('desalination'). In *Practical building conservation*. Vol. 1 *Stone masonry*. Aldershot, UK: Gower Technical Press. 68-72.
- [Ashu90] Ashurst, J. et F.G. Dimes. 1990. *Conservation of building and decorative stone*. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- [Atki98] Atkins, P.W. 1998. *Physical chemistry*. 6th ed. Oxford: Oxford University Press.
- [Aura08] Auras, M. 2008. Poultrices and mortars for salt contaminated masonry and stone objects. In *Salt weathering on buildings and stone sculptures: proceedings from the international conference, Copenhagen, 22-24 October 2008*. Lyngby: Technical University of Denmark. 197-217.
- [Back93] Backbier, L., J. Rousseau et J.C.J. Bart. 1993. Analytical study of salt migration and efflorescence in a mediaeval cathedral. *Analytica chimica acta* 283 (2): 855-867.

- [Ball70] Ballestrem, A., P. de Henau et M. Dupas. 1970. Traitement de pierres sculptées contaminées par les sels et contrôle du dessalement. *Bulletin de l'Institut royal du patrimoine artistique* 12: 247-268.
- [Beau99] Beaubien, H.F. 1999. Desalination parameters for Harappan ceramics, part 2. In *Proceedings of the objects specialty group session, 27th annual meeting of the AIC, Saint Louis 1999*. Washington, DC: American institute for conservation of historic and artistic works. 77-93.
- [Berl00] Berlucchi, N., R. Ginanni Corradini, R. Bonomi, E. Bemporad et M. Tisato. 2000. "La Fenice" theatre - foyer and Apollinee rooms - consolidation of fire-damaged stucco and marmorino decorations by means of combined applications of ion-exchange resins and barium hydroxide. In *Proceedings of the 9th international congress on deterioration and conservation of stone, Venice, 19-24 June 2000*. New York: Elsevier Science Publishing. 23-31.
- [Berr94a] Berry, J. 1994. The encapsulation of salts by consolidants used in stone conservation. *Papers from the Institute of Archaeology* 5: 29-37.
- [Berr94b] Berry, J. et C.A. Price. 1994. The movements of salts in consolidated stone. In *Proceedings of the 3rd international symposium on the conservation of monuments in the Mediterranean basin, Venice, 22-25 June 1994*. Venice: Soprintendenza ai beni artistici e storici di Venezia. 845-848.
- [Bläu96] Bläuer-Böhm, C. et K. Häfner. 1996. Desalting a wall painting after application of silicic acid ester. In *Le dessalement des matériaux poreux: 7es journées d'études de la SFIIC, Poitiers, 9-10 mai 1996*. Champs-sur-Marne: Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works. 161-175.
- [Bläu05] Bläuer Böhm, C. 2005. Quantitative salt analysis in conservation of buildings. *Restoration of buildings and monuments: an international journal* 11 (6): 409-418.
- [Böni96] Böning-Weis, S., K. Hemmeter, S. Oehmig, M. Petzet et J. Pursche, eds. 1996. *Salzschäden an Wandmalereien: Beiträge einer Fortbildungsveranstaltung der Restaurierungswerkstätten, München, 28-29 November 1988*. Munich: Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege.
- [Bonn99] Bonnet, S. et B. Perrin. 1999. Chloride influence on equilibrium properties of mortars. *Materials and structures* 32 (221): 492-499.
- [Bour06] Bourgès, A. 2006. *Holistic correlation of physical and mechanical properties of selected natural stones for assessing durability and weathering in the natural environment*. Thèse, Ludwigs-Maximilians-Universität, Munich.
- [Bour08a] Bourgès, A. et V. Vergès-Belmin. 2008. A new methodology to determine rheologic behavior and mechanical properties of desalination properties. In *Proceedings of the 11th international congress on deterioration and conservation of stone, Torun, 15-20 September, 2008*. Torun: Nicolaus Copernicus university press. 581-588.
- [Bour08b] Bourgès, A. et V. Vergès-Belmin. 2008. Comparaison et optimization of desalination systems on the inner walls of Saint Philibert Church in Dijon, France. In *Salt weathering on buildings and stone sculptures: proceedings from the international conference, Copenhagen, 22-24 October 2008*. Lyngby: Technical University of Denmark. 29-40.
- [Bour07] Bourguignon, E. 2007. *Rapport final du projet 'Modélisation du séchage et du transfert de sels dans les compresses de dessalement', décembre 2004-décembre 2006, une collaboration entre le laboratoire des matériaux et structures du génie civil et le laboratoire de recherche des monuments historiques*. Champs-sur-Marne: UR Navier - Laboratoire des matériaux et structures du génie civil.
- [Bowl75] Bowley, M.J. 1975. *Desalination of stone: a case study*. Watford, UK: Building Research Establishment.
- [Brad86] Bradley, S.M. et S.B. Hanna. 1986. The effect of soluble salt movements on the conservation of an Egyptian limestone standing figure. In *Case studies in the conservation of stone and wall paintings: preprints of the contributions to the Bologna congress, 21-26 September 1986*. London: International institute for conservation of historic and artistic works. 57-61.
- [Brai71] Braitsch, O. 1971. *Salt deposits, their origin and composition*. New York: Springer.
- [Brom97] Bromblet, P., G. Fauck et D. Lefèvre. 1997. Restauration des parements polychromes de l'ancienne chocolaterie Menier. *Coré: conservation et restauration du patrimoine culturel* (2): 23-28.
- [Brom02] Bromblet, P., T. Vieweger, A. Blanc et S. Demailly. 2002. L'ancienne église abbatiale de Mimizan, Landes: Une démarche originale pour assurer la conservation d'un monument altéré par les sels. *Monumental* 2002: 144-147.
- [Brom04] Bromblet, P. et P. Floc'h. 2004. Le retable sculpté de l'église Sainte-Croix de Quimperlé (Finistère): mise en évidence des interventions antérieures et de leur impact sur les dégradations. In *Retables in situ: conservation et restauration. 11es journées d'études de la SFIIC, Roubaix, 24-25 juin 2004*. Champs-sur-Marne: Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works. 281-290.
- [Buil34] Building Research Board. 1934. Department of scientific and industrial research: report of the building research board for the year 1933. *The analyst* 59: 755-758.

- [Cane98] Caner-Saltik, E.N., I. Schumann et L. Franke. 1998. Stages of damage in the structure of brick due to salt crystallization. In *Conservation of historic brick structures: case studies and reports of research*. Shaftesbury, UK: Donhead. 47-58.
- [Card03] Cardell, C., F. Delalieux, K. Roumpopoulos, A. Moropoulou, F. Auger et R. Van Grieken. 2003. Salt-induced decay in calcareous stone monuments and buildings in a marine environment in SW France. *Construction and building materials* 17 (3): 165-179.
- [Carr06] Carretero, M.I., J.M. Bernabe et E. Galan. 2006. Application of sepiolite-cellulose pastes for the removal of salts from building stones. *Applied clay science* 33 (1): 43-51.
- [Chab00] Chabas, A. et R.A. Lefèvre. 2000. Chemistry and microscopy of atmospheric particulates at Delos (Cyclades, Greece). *Atmospheric environment* 34 (2): 225-238.
- [Char92] Charola, A.E. et J. Weber. 1992. The hydration-dehydration mechanism of sodium sulphate. In *Proceedings of the 7th international congress on deterioration and conservation of stone, Lisbon, 15-18 June 1992*. Lisbon: Laboratório Nacional de Engenharia Civil. 581-590.
- [Char00] Charola, A.E. 2000. Salts in the deterioration of porous materials: an overview. *Journal of the American institute for conservation* 39 (3): 327-343.
- [Char01] Charola, A.E., J. Freedland et S.A. Centeno. 2001. Salts in ceramic bodies IV: considerations on desalination. *Restoration of buildings and monuments: an international journal* 7 (2): 161-174.
- [Char05] Charola, A.E. et J. Pühringer. 2005. Salts in the deterioration of porous materials: a call for the right question. *Restoration of buildings and monuments: an international journal* 11 (6): 433-442.
- [Char07] Charola, A.E., J. Pühringer et M. Steiger. 2007. Gypsum: a review of its role in the deterioration of building materials. *Environmental geology* 52 (2): 207-220.
- [Chva74] Chvatal, T. 1974. *Bundesdenkmalamt* 4991
- [Ciab90] Ciabach, J. et S. Skibinski. 1990. Analyses of the total salt content and control of salt removal from stone historical objects. In *The influence of coastal environment and salt spray on limestone and marble: proceedings of the 1st international symposium on the conservation of monuments in the Mediterranean basin, Bari, 7-10 June 1989*. Brescia: Grafo Edizioni. 325-329.
- [Coll90] Collepardi, M. 1990. Degradation and restoration of masonry walls of historical buildings. *Materials and structures* 23 (134): 81-102.
- [Cols01] Colston, B.J., D.S. Watt et H.L. Munro. 2001. Environmentally-induced stone decay: the cumulative effects of crystallization-hydration cycles on a Lincolnshire oolite limestone. *Journal of cultural heritage* 2 (4): 297-307.
- [Cook68] Cooke, R.U. et I.J. Smalley. 1968. Salt weathering in deserts. *Nature* 220 (5173): 1226-1227.
- [Cook94] Cooke, R.U. et G.B. Gibbs. 1994. Crumbling heritage? Studies of stone weathering in polluted atmospheres. *Atmospheric environment. Part A, general topics* 28 (7): 1355-1356.
- [Cool30] Cooling, L.F. 1930. The evaporation of water from brick. *Transactions of the ceramic society* 29: 39-54.
- [Core47] Coremans, P.B. 1947. L'altération et le traitement des calcaires égyptiens infectés de sels solubles. *Chronique d'Égypte: bulletin périodique de la fondation égyptologique reine Elisabeth* 22: 119-122.
- [Corr26] Correns, C.W. 1926. Über die Erklärung der sogenannten Kristallisationkraft. *Berichte der Preussischen Akademie der Wissenschaft* 11: 81-88.
- [Corr39] Correns, C.W. et W. Steinborn. 1939. Experimente zur Messung und Erklärung der sogenannten Kristallisationkraft. *Zeitschrift für Kristallographie* 101: 117-133.
- [Corr49] Correns, C.W. 1949. Growth and dissolution of crystals under linear pressure. *Discussions of the Faraday society* 5: 267-271.
- [Cous99] Coussot, P., C. Gauthier, D. Nadji, J.-C. Borgotti, P. Vié et F. Bertrand. 1999. Mouvements capillaires durant le séchage d'une pâte granulaire. *Comptes rendus de l'académie des sciences - Series IIB - mechanics-physics-astronomy* 327 (10): 1101-1106.
- [Cous00] Coussot, P. 2000. Scaling approach of the convective drying of a porous medium. *The European physical journal B - condensed matter and complex systems* 15 (3): 557-566.
- [Cous06] Coussy, O. 2006. Deformation and stress from in-pore drying-induced crystallization of salt. *Journal of the mechanics and physics of solids* 54 (8): 1517-1547.

- [Crèv82] Crèveœur, R. 1982. The desalination of a marble carved seat in the Royal Palace, Amsterdam. In *Proceedings of the 3rd international congress on deterioration and preservation of stones, Venice, 24-27 Octobre 1979*. Padua: Università degli studi di Padua. 471-479.
- [Deeg00] Deegan, R.D., O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel et T.A. Witten. 2000. Contact line deposits in an evaporating drop. *Physical review E* 62 (1): 756-765.
- [deFB93] de F. Barbosa, A.C., C.C. Santiago et M.M. de Oliveira. 1993. The use of Brazilian bentonites for cleaning purposes. In *Conservation of stone and other materials: proceedings of the international RILEM/UNESCO Congress, Paris, 29 June-1 July 1993*. London: E.& F.N. Spon. 550-557.
- [DeFr05] DeFreece, S.N., J. Weber et A.E. Charola. 2005. Hygric behaviour of two of the most deteriorating salts: sodium sulphate and sodium carbonate. *Restoration of buildings and monuments: an international journal* 11 (2): 79-86.
- [deGe02] de Gennes, P.-G., F. Brochard-Wyart et D. Quéré. 2002. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Paris: Belin.
- [DeOl95] De Oliveira, M.M., C.C. Santiago et A.M. Do Amaral. 1995. Alternative con impacchi per la pulitura delle superfici. In *La pulitura delle superfici dell'architettura: atti del convegno di studi, Bressanone, 3-6 luglio 1995*. Padova: Libreria Progetto editore. 277-282.
- [Derb03] Derbez, M. et R. Lefèvre. 2003. Composition chimico-minéralogique et sources d'émissions des particules atmosphériques urbaines, spécialement des sulfates: le cas de la ville de Tours (France). *Pollution atmosphérique* 45 (177): 103-126.
- [DeWi92] De Witte, E. et M. Dupas. 1992. Cleaning poultices based on E.D.T.A. In *Proceedings of the 7th international congress on deterioration and conservation of stone, Lisbon, 15-18 June 1992*. Lisbon: Laboratório Nacional de Engenharia Civil. 1023-1031.
- [DeWi96] De Witte, E., M. Dupas et S. Peters. 1996. Dessalement de voûtes d'un fumoir de harengs. In *Le dessalement des matériaux poreux: 7es journées d'études de la SFIIC, Poitiers, 9-10 mai 1996*. Champs-sur-Marne: Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works. 177-190.
- [Diaz07] Diaz Gonçalves, T., L. Pel et J. Delgado Rodrigues. 2007. Drying of salt-contaminated masonry: MRI laboratory monitoring. *Environmental geology* 52 (2): 249-258.
- [Doeh03] Doehne, E. 2003. Salt weathering: a selective review. In *Natural stone, weathering phenomena, conservation strategies and case studies*. London: Geological Society of London. 51-64.
- [Doma74] Domasłowski, W. et M. Zyzik. 1974. Badania nad zastosowaniem jonitów do odsalania kamiennych obiektów zabytkowych. *Acta Universitatis Nicolai Copernici* 52 (5): 217-226.
- [Doma82] Domasłowski, W., O. Kozanecka et J. Krauze. 1982. *La conservation préventive de la pierre*. Paris: UNESCO Publishing.
- [Doma92] Domasłowski, W. 1992. Les problèmes actuels de protection et conservation des monuments en pierre. In *Patrimonio histórico artístico y contaminación, Madrid, 19-21 November 1992*. Madrid: Consorcio para la organización de Madrid capital europea de la cultura 1992. 155-162.
- [Doma96] Domasłowski, W. et A. Tomaszewska-Szewczyk. 1996. Desalting of stone by means of ion exchangers. In *Proceedings of the 8th international congress on deterioration and conservation of stone, Berlin, 30 September - 4 October 1996*. Berlin: Möller Druck und Verlag. 1371-1381.
- [Doma98] Domasłowski, W., M. Kesy-Lewandowska et J.W. Łukaszewicz. 1998. *Badania nad konserwacją murów ceglanych*. Toruń: Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika.
- [Dutt93] Duttlinger, W. et D. Knöfel. 1993. Salzkristallisation und Salzschadenmechanismen. In *Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm "Steinzerfall-Steinkonservierung" 1991*. Vol. 3. Berlin: Ernst & Sohn. 197-213.
- [Eglo00] Egloffstein, P. et M. Auras. 2000. Kompressenentsalzung: Ein Materialvergleich. In *10 Jahre Institut für Steinkonservierung e.V. Festschrift*. Mainz: Institut für Steinkonservierung. 63-74.
- [Erha94] Erhardt, D. et M. Mecklenburg. 1994. Relative humidity re-examined. In *Preventive conservation: practice, theory and research. Preprints of the contributions to the Ottawa Congress, 12-16 September 1994*. London: International institute for conservation of historic and artistic works. 32-38.
- [Ettl03] Ettl, H. et M. Krus. 2003. Salzreduzierung am Schloss Frankenberg: Kompressen im Test, begleitende rechnerische Untersuchungen. *RestauRO: Zeitschrift für Kunsttechniken, Restaurierung und Museumsfragen* 109 (5): 322-326.
- [Evan70] Evans, I.S. 1970. Salt crystallization and rock weathering: a review. *Revue de géomorphologie dynamique* 19 (4): 153-177.
- [Ever61] Everett, D.H. 1961. The thermodynamics of frost damage to porous solids. *Transactions of the Faraday society* 57: 1541-1551.

- [Fant00] Fantin Edigio, J.M., inventeur. 3 October 2000. Procédé de dessalement des façades. Brevet européen EP 2 772 409 B1.
- [Fass92] Fassina, V., G. Baron et M. Rossetti. 1992. Risultati preliminari sulla rimozione dei sali solubili dai marmi parietali della chiesa di S. Maria dei Miracoli in Venezia. In *Proceedings of the 2nd international symposium on the conservation of monuments in the Mediterranean basin, Geneva, 19-21 Novembre 1991*. Geneva: Musée d'histoire naturelle & Musée d'art et d'histoire. 333-341.
- [Fass94] Fassina, V. et C. Molteni. 1994. Problemi di conservazione connessi all'umidità delle murature: la diagnostica e le tecnologie conservative applicate al restauro della cripta di S. Marco in Venezia. In *Proceedings of the 3rd international symposium on the conservation of monuments in the Mediterranean basin, Venice, 22-25 June 1994*. Venice: Soprintendenza ai beni artistici e storici di Venezia. 803-813.
- [Fass96] Fassina, V., R. Arbizzani et A. Naccari. 1996. Salt efflorescence on the marble slabs of S. Maria dei Miracoli church: a survey on their origin and on the methodology of their removal. In *Proceedings of the 8th international congress on deterioration and conservation of stone, Berlin, 30 September - 4 October 1996*. Berlin: Möller Druck und Verlag. 523-534.
- [Fass98] Fassina, V., R. Arbizzani, A. Naccari et M. Favaro. 1998. Brick masonry of the crypt of San Marco basilica: evaluation of on-site desalination experiments and laboratory consolidation treatments. In *Conservation of historic brick structures: case studies and reports of research*. Shaftesbury, UK: Donhead Publishing. 407-426.
- [Fauc96] Fauck, G., D. Lefèvre et F. Peyre. 1996. Application de l'électro-lessivage au dessalement des briques émaillées sur le moulin Saulnier à Noisiel (77). In *Le dessalement des matériaux poreux: 7es journées d'études de la SFIC, Poitiers, 9-10 mai 1996*. Champs-sur-Marne: Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works 257-268.
- [Faug85] Faugère, J.G., J. Derion, L. Savariaud, D. Muller et B. Derion. 1985. Elimination des sels solubles présents dans des pierres sculptées gallo-romaines au moyen de pâtes à base de cellulose en poudre. In *Proceedings of the 5th international congress on deterioration and conservation of stone, Lausanne, 25-27 September 1985*. Lausanne: Presses polytechniques romandes. 1017-1024.
- [Fava00] Favaro, M., A. Naccari, F. Crivellari, D. Magris, M. Pigo, B. Burtet, G. Fumo et V. Fassina. 2000. New findings on past treatment's effects on the lunette of San Giovanni Evangelista in Venice. In *Proceedings of the 9th international congress on deterioration and conservation of stone, Venice, 19-24 June 2000*. New York: Elsevier. 623-631.
- [Fazi86] Fazio, G., C. Mora et B. Provinciali. 1986. Applicazione sperimentale di tecniche conservative in alcuni ambienti della Domus Aurea. In *Manutenzione e conservazione del costruito fra tradizione ed innovazione: atti del convegno di studi, Bressanone, 24-27 Giugno 1986*. Padua: Libreria Progetto editore. 707-717.
- [Fitz82] Fitzner, B. et R. Snethlage. 1982. Einfluss der Porenradienverteilung auf das Verwitterungsverhalten ausgewählter Sandsteine. *Bautenschutz + Bausanierung* (3): 97-103.
- [Fitz94] Fitzner, B. et D. Basten. 1994. Gesteinporosität: Klassifizierung, messtechnische Erfassung und Bewertung ihrer Verwitterungsrelevanz. In *Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm "Steinzerfall-Steinkonservierung" 1992*. Vol. 4. Berlin: Ernst & Sohn. 19-32.
- [Flat02a] Flatt, R.J. 2002. Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated. *Journal of crystal growth* 242 (3-4): 435-454.
- [Flat02b] Flatt, R.J. et G.W. Scherer. 2002. Hydration and crystallization pressure of sodium sulfate: a critical review. In *Materials issues in art and archaeology VI, Boston, 26-30 November 2001*. Warrendale, USA: Materials Research Society. 29-34.
- [Flat07] Flatt, R.J., M. Steiger et G.W. Scherer. 2007. A commented translation of the paper by C.W. Correns and W. Steinborn on crystallization pressure. *Environmental geology* 52 (2): 221-237.
- [Fran98] Franke, L. et F. Pinsler. 1998. Untersuchungen von Salztransportprozessen und deren Visualisierung mit Hilfe der Röntgenanalytik. *Restoration of buildings and monuments: an international journal* 4 (3): 187-207.
- [Free01] Freedland, J. et A.E. Charola. 2001. Salts in ceramic bodies III: an experimental study on desalination. *Restoration of buildings and monuments: an international journal* 7 (2): 147-160.
- [Frie84] Friese, P. 1984. Electrochemische Entsalzung von Mauerwerk, Teil 1: Notwendigkeit und theoretische Grundlagen. *Bauphysik* 6: 94-.
- [Frie93] Friese, P. et B. Hermoneit. 1993. Entsalzung von Ziegelmauerwerk mit dem Injektionskompressenverfahren. *Bautenschutz + Bausanierung* 16 (2): 26-27.
- [Frie94] Friese, P. et A. Protz. 1994. Salzschäden an Ziegelmauerwerk und praktische Erfahrungen mit Entsalzungsverfahren. *Bautenschutz + Bausanierung* 17 (8): 39-45.

- [Frie96a] Friese, P. 1996. Entsalzung von Mauerwerk - Mechanismen und praktische Möglichkeiten. In *Salzschäden an Wandmalereien: Beiträge einer Fortbildungsveranstaltung der Restaurierungswerkstätten, München, 28-29 November 1988*. Munich: Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege. 56-58.
- [Frie96b] Friese, P. et B. Hermoneit. 1996. Ein modifiziertes Kompressenverfahren zur Entsalzung von Ziegelmauerwerk. In *Salzschäden an Wandmalereien: Beiträge einer Fortbildungsveranstaltung der Restaurierungswerkstätten, München, 28-29 November 1988*. Munich: Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege. 59-63.
- [Frie97] Friese, P. et A. Protz. 1997. Entsalzung mit zwei-seitiger Kompreße. *Bautenschutz + Bausanierung* 20 (8): 10-13.
- [Frie98] Friese, P. et A. Protz. 1998. Desalination of brickwork and other porous media. In *Conservation of historic brick structures: case studies and reports of research*. London: Donhead Publishing. 335-345.
- [Gall82] Galli, G., M. Matteini et C. Manganelli del Fà. 1982. Intervento di desalinazione del dossale di G. di Rignano di Verona. In *Proceedings of the 3rd international congress on deterioration and preservation of stones, Venice, 24-27 Octobre 1979*. Padua: Università degli studi di Padua. 491-498.
- [Gaur81] Gauri, K.L. 1981. The deterioration of Ancient stone structures in Egypt. In *Prospection et sauvegarde des antiquités de l'Égypte: actes de la table ronde organisée à l'occasion du centenaire de l'Institut français d'archéologie orientale, Le Caire, 8-12 janvier 1981*. Cairo: Institut Français d'Archéologie Orientale du Caire. 13-18.
- [Gaur86] Gauri, K.L., G.C. Holdren et W.C. Vaughan. 1986. Cleaning efflorescences from masonry. In *Cleaning stone and masonry: a symposium sponsored by ASTM committee E-6 on performance of building constructions, Louisville, 18 April 1983*. West Conshohocken, USA: American Society for Testing and Materials. 3-13.
- [Gaur88] Gauri, K.L. et A.N. Chowdhury. 1988. Experimental studies on conversion of gypsum to calcite by microbes. In *Proceedings of the 6th international congress on deterioration and conservation of stone, Torun, 12-14 September 1988*. Torun: Nicholas Copernicus university press. 545-550.
- [Gaur92] Gauri, K.L., L. Parks, J. Jaynes et R. Atlas. 1992. Removal of sulphated-crust from marble using sulphate-reducing bacteria. In *Stone cleaning and the nature, soiling and decay mechanisms of stone: proceedings of the international conference, Edinburgh, 14-16 April 1992*. Shaftesbury, UK: Donhead Publishing. 160-165.
- [Genk07] Genkinger, S. et A. Putnis. 2007. Crystallisation of sodium sulfate: supersaturation and metastable phases. *Environmental geology* 52 (2): 295-303.
- [Gius83] Giusti, A.M. 1983. Intervento dell'opificio delle pietre dure su di un dossale in pietra di verona. In *La pietra: interventi, conservazione, restauro. Atti del convegno internazionale, Lecce, 6-8 novembre 1981*. Lecce: Congedo. 129-139.
- [Gold89] Goldberg, L.A. 1989. A fresh face for Samuel Gompers: methyl cellulose poultice cleaning. *Journal of the American institute for conservation* 28 (1): 19-29.
- [Gold03] Goldstein, J., D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L.C. Sawyer et J.R. Michael. 2003. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. 3rd ed. New York: Springer Science + Business Media.
- [Gome07] Gomez-Heras, M. et R. Fort. 2007. Patterns of halite (NaCl) crystallisation in building stone conditioned by laboratory heating regimes. *Environmental geology* 52 (2): 239-247.
- [Goud74] Goudie, A. 1974. Further experimental investigation of rock weathering by salt and other mechanical processes. *Zeitschrift für Geomorphologie Supplementband* 21: 1-2.
- [Goud97] Goudie, A.S. et H. Viles. 1997. *Salt weathering hazards*. Chichester: John Wiley.
- [Gras91] Grassegger, G. et F. Grüner. 1991. Extraction of salts on monuments: evaluation of results from applications and boundary conditions. *Otto Graf journal* 2: 57-71.
- [Gras03] Grassegger, G., P.J. Koblischek, M. Auras, H. Ettl, K. Häffner, G. Hilbert, C. Kaps, H. Leisen, R. Nierneyer, E. von Plewhe-Leisen, J. Pühringer, H. Siedel, K. Terheiden, E. Wendler et H. Zier. 2003. *Zerstörungsfreies Entsalzen von Naturstein und anderen porösen Baustoffen mittels Kompressen*. Munich: WTA publications.
- [Groo04] Groot, C., R.P.J. van Hees, B. Lubelli, T.J. Wijffels, M. de Rooij et J. Petkovic. 2004. Aspects of salt and moisture transport in restoration plasters and renders. *Restoration of buildings and monuments: an international journal* 10 (6): 593-608.
- [Groo06] Groot, C., B. Lubelli, R. van Hees, T. Wijffels et M. de Rooij. 2006. Aspects of salt damage in restoration plasters and renders. In *Sais solúveis em argamassas de edificios antigos: danos, processos e soluções, Lisboa, 14 e 15 de Fevereiro de 2005*. Lisbon: Laboratório Nacional de Engenharia Civil. 49-57.
- [Grün96] Grüner, F. et G. Grassegger. 1996. Der Einfluss der Kompressentrocknung auf den Entsalzungseffekt: Laborversuche zur quantitativen Erfassung. In *Verfahren zum Entsalzen von Naturstein, Mauerwerk und Putz*. Freiburg: Aedificatio Verlag. 42-57.

- [Grup83] Gruppo Normal - C Methodologie chimiche. 1983. *Raccomandazioni Normal 13/83: Dosaggio dei sali solubili*. Roma: Consiglio Nazionale delle Ricerche - Istituto Centrale del Restauro.
- [Guid00] Guidetti, V. et M. Uminski. 2000. Ion exchange resins for historic marble desulfatation and restoration. In *Proceedings of the 9th international congress on deterioration and conservation of stone, Venice, 19-24 June 2000*. New York: Elsevier. 327-333.
- [Guil04] Guillén, O. 2004. *Fabrication et caractérisation de matériaux poreux modèles*. Rapport de stage de DUT mesures physiques, IUT Paris Jussieu, Paris.
- [Gumm79] Gummerson, R.J., C. Hall, W.D. Hoff, R. Hawkes, G.N. Holland et W.S. Moore. 1979. Unsaturated water flow within porous materials observed by NMR imaging. *Nature* 281: 56-57.
- [Hall02] Hall, C. et W.D. Hoff. 2002. *Water transport in brick, stone and concrete*. London and New York: Spon Press.
- [Hami08] Hamilton, A. et C. Hall. 2008. Sodium sulfate heptahydrate: a synchrotron energy-dispersive diffraction study of an elusive metastable hydrated salt. *Journal of analytical atomic spectrometry* 23 (6): 840-844.
- [Hamm91] Hammer, I. 1991. The conservation in situ of the Romanesque wall paintings of Lambach. In *The conservation of wall paintings: proceedings of a symposium, London, 13-16 July 1987*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute. 43-55.
- [Hamm96a] Hammer, I. 1996. Preservation of wall paintings and other surfaces of architecture affected by salts: interdisciplinary remarks to interpretation of the physical system and the damage processes. In *Preservation and restoration of cultural heritage: stone materials, air pollution, murals, scientific research work and case studies. Proceeding of the 1995 LCP Congress, Montreux, 24-29 September 1995*. Lausanne: Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, laboratoire de conservation de la pierre. 575-599.
- [Hamm96b] Hammer, I. 1996. Salze und Salzbehandlung in der Konservierung von Wandmalerei und Architekturoberfläche. In *Salzschäden an Wandmalereien: Beiträge einer Fortbildungsveranstaltung der Restaurierungswerkstätten, München, 28-29 November 1988*. Munich: Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege. 81-106.
- [Hazl36] Hazlehurst, T.H.Jr., H.C. Martin et L. Brewer. 1936. The creeping of saturated salt solutions. *Journal of physical chemistry* 40 (4): 439-452.
- [Helm90] Helmi, F.M. 1990. Study of salt problem in the Sphinx, Giza, Egypt. In *Preprints of the 9th triennial meeting of the ICOM Committee for Conservation, Dresden, 26-31 August 1990*. Paris: ICOM Committee for Conservation. 326-329.
- [Henr00] Henriques, F.M.A. et A.E. Charola. 2000. Development of lime mortars with improved resistance to sodium chloride crystallization. In *Proceedings of the 9th international congress on deterioration and conservation of stone, Venice, 19-24 June 2000*. New York: Elsevier Science Publishing. 335-342.
- [Henr05] Henriques, F.M.A., V. Moreira Rato et P. Faria Rodrigues. 2005. Evaluation of salt resistant mortars. *Restoration of buildings and monuments: an international journal* 11 (2): 105-110.
- [Héro40] Hérodote. -440. *Histoires d'Hérodote, livre II: Euterpe, XII*.
- [Hett93] Hettmann, D. 1993. Zur Beeinflussung des Feuchte- und Salzgehaltes in Mauerwerk. *Bautenschutz + Bausanierung* 16 (5): 72-75.
- [Hill05] Hilli Micallef, J. 2005. *A study on the desalination of paintings on Globigerina limestone: the wall paintings at the former Jesuit's College, Valletta*. Mémoire B.Cons, University of Malta, Valletta.
- [Hirs08] Hirschwald J. 1908. *Die Prüfung der natürlichen Bausteine auf ihre Wetterbeständigkeit*. Berlin: Verlag von Wilhelm Ernst and Sohn.
- [Holm00] Holm, A. et H.M. Künzel. 2000. Bestimmung der Wasser- und Salzgehaltsverteilung durch Kombination von NMR- und gamma-Durchstrahlungsmessungen. *Restoration of buildings and monuments: an international journal* 6 (4): 401-414.
- [Hone59] Honeyborne, D.B. et P.B. Harris. 1959. The structure of porous building stone and its relation to weathering behaviour. In *The structure and properties of porous materials: proceedings of the 10th symposium of the Colston research society, Bristol, 1958*. Guildford: Butterworth Scientific. 342-365.
- [Huin02] Huinink, H.P., L. Pel et M.A.J. Michels. 2002. How ions distribute in a drying porous medium: a simple model. *Physics of fluids* 14 (4): 1389-1395.
- [Inig01] Inigo, A.C., R. Alonso et S. Vicente-Tavera. 2001. Dissolution of salts crystallised in building materials using ultrasound: an alternative to NORMAL (1983) standard methodology. *Ultrasonics sonochemistry* 8 (2): 127-130.
- [Jato75] Jaton, C. 1975. Essais de traitement sur des pierres altérées. In *Preprints of the 4th triennial meeting of the ICOM Committee for Conservation, Venice, 13-18 October 1975*. Paris: International Council of Museums. 75-52, 1-5.

- [Kaps04] Kaps, C., K. Terheiden et K. Wienke, inventeurs; Bauhaus Universität Weimar, assignee. 14 January 2004. Compressed finish for extracting destructive salts from brickwork and method of production. Demande de brevet EP1380697 (A2).
- [Kast97] Kastler, B., D. Vetter, Z. Patay et P. Germain. 1997. *Comprendre l'IRM*. 2nd ed. Paris: Masson.
- [Klen99a] Klenz Larsen, P. 1999. *Desalination of painted brick vaults*. Lyngby: Danmarks Tekniske Universitet.
- [Klen99b] Klenz Larsen, P. et P. Bollingtoft. 1999. Desalination of a painted brick vault in Kirkerup Church. In *Preprints of the 12th triennial meeting of the ICOM Committee for Conservation, Lyon, 29 August-3 September 1999*. London: James & James. 473-477.
- [Klen01] Klenz Larsen, P. 2001. The development and testing of a salt extracting mortar. *Restoration of buildings and monuments: an international journal* 7 (1): 79-90.
- [Klen07] Klenz Larsen, P. 2007. The salt decay of Medieval bricks at a vault in Brarup church, Denmark. *Environmental geology* 52 (2): 259-267.
- [Koob00] Koob, S.P. et W.Y. Ng. 2000. The desalination of ceramics using a semi-automated continuous washing station. *Studies in conservation* 45 (4): 265-273.
- [Kost65] Kostrov, P.I. et I.L. Nogid. 1965. Removal of salts from ancient middle-Asian paintings by means of electrodialysis. *Studies in conservation* 10 (3): 83-90.
- [Kräs93] Krässig, H.A. 1993. *Cellulose: structure, accessibility, and reactivity*. Boca Raton, USA: CRC Press.
- [Krat63] Kratz, A. 1963. Eine neue Methode der Steinrestaurierung. *Musemkunde* 1: 32-39.
- [Krat64] Kratz, A. 1964. Eine neue Methode der Steinrestaurierung. In *Restaurierung und Konservierung: Bericht von der 5. Tagung der Arbeitsgemeinschaft des technischen Museumspersonals, Berlin, 1964*. Berlin: Verlag Bruno Hessling. 46-55.
- [Krau03] Krause, J. et B. Soldenhoff. 2003. Desalination of stones. In *Preventive conservation of stone historical objects*. Torun: Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika. 159-180 (183).
- [Krie02] Kriegel, R., K. Terheiden et C. Kaps. 2002. Simulation verfahrenstechnischer Grenzfälle der Kompressenentsalzung: Vergleich der numerischen Simulation mit experimentellen Daten von Labor-Untersuchungen. In *WTA-Colloquium 2002 Erhalten, Umnutzen, Ertüchtigen, Tagungsbeiträge*. Freiburg: Aedificatio Verlag. 295-305.
- [Kühl00] Kühnenthal, M. 2000. Die Restaurierung des Monumenten 825, eine Fallstudie. In *Petra: die Restaurierung der Grabfassaden*. Munich: Bayerisches Landesamt für Denkmalpflege. 217-229.
- [Kuma92] Kumar, R. et R.K. Sharma. 1992. Conservation of the deul of Lord Jagannatha Temple, Puri (Orissa), India: a case study. In *Proceedings of the 7th international congress on deterioration and conservation of stone, Lisbon, 15-18 June 1992*. Lisbon: Laboratório Nacional de Engenharia Civil. 1471-1480.
- [Labo06] Laboratório Nacional de Engenharia Civil, ed. 2006. *Sais solúveis em argamassas de edifícios antigos: danos, processos e soluções, Lisboa, 14 e 15 de Fevereiro de 2005*. Lisbon: Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
- [Laga95] Laganas, E., G. Papavassiliou, M. Fardis, A. Leventis, F. Millia, E. Chaniotakis et C. Meletiou. 1995. Analysis of complex 1H nuclear magnetic resonance relaxation measurements in developing porous structures: a study in hydrating cement. *Journal of applied physics* 77 (7): 3343-3348.
- [Lamb69] Lambe, T.W. et R.V. Whitman. 1969. *Soil mechanics*. New York: John Wiley & Sons.
- [Lant92] Lanterna, G., M. Nepoti, M. Rizzi et I. Tosini. 1992. Processi estrattivi di sali solubili dalle malte di intonaco 1: introduzione, primi controlli e confronti. *OPD Restauro* 4: 117-120.
- [Lant00] Lanterna, G., A. Mairani, M. Matteini, M. Rizzi, M.V. Scuto Santa, F. Vincenzi et P. Zannini. 2000. Mineral inorganic treatments for the conservation of calcareous artefacts. In *Proceedings of the 9th international congress on deterioration and conservation of stone, Venice, 19-24 June 2000*. New York: Elsevier. 387-394.
- [Lars80] Larson, J. 1980. The conservation of stone sculpture in historic buildings. In *Conservation within historic buildings. Preprints of the contributions to the Vienna Congress, 7-13 September 1980*. London: International institute for conservation of historic and artistic works. 132-138.
- [Lars90] Larsen, E.S. et C.B. Nielsen. 1990. Decay of bricks due to salt. *Materials and structures* 23 (133): 16-25.
- [Laue96] Laue, S. 1996. Climate controlled behavior of soluble salts in the crypt of St Maria im Kapitol, Cologne. In *Preservation and restoration of cultural heritage: stone materials, air pollution, murals, scientific research work and case studies. Proceeding of the 1995 LCP Congress, Montreux, 24-29 September 1995*. Lausanne: Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, laboratoire de conservation de la pierre. 447-454.
- [Laue05] Laue, S. 2005. Salt weathering of porous structures related to climate changes. *Restoration of buildings and monuments: an international journal* 11 (6): 381-390.

- [Lazz90] Lazzarini, L. et G. Lombardi. 1990. Bentonite for cleaning and desalination of stones. In *Preprints of the 9th triennial meeting of the ICOM Committee for Conservation, Dresden, 26-31 August 1990*. Paris: ICOM Committee for Conservation. 336-339.
- [Lefè96] Lefèvre, L. et Y. Pré. 1996. Dessalement de statuettes en terre crue d'Asie centrale conservées au musée Guimet. In *Le dessalement des matériaux poreux: 7es journées d'études de la SFHIC, Poitiers, 9-10 mai 1996*. Champs-sur-Marne: Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works. 91-103.
- [LeGo05] Le Goff, C. 2005. *Dessalement des milieux poreux par séchage des compreses*. Rapport de Master II de recherche, Université Pierre et Marie Curie, Paris.
- [Legr93] Legrum, B. 1993. Die Entsalzung von Steindenkmälern: ein Forschungsprojekt der VW-Stiftung. *Arbeitsblätter für Restauratoren* 26 (2, Gruppe 6): 282-288.
- [Lehm87] Lehmann, J. 1987. The methodology for the cleaning and desalting of stone objects in Goluchow Castle Museum. In *Preprints of the 8th triennial meeting of the ICOM Committee for Conservation, Sydney, 6-11 September, 1987*. Marina del Rey, USA: The Getty Conservation Institute. 487-491.
- [Leit03] Leitner, H., S. Laue et H. Siedel, eds. 2003. *Manersalze und Architekturoberflächen: Tagungsbeiträge, Dresden, 1-3 Februar 2002*. Dresden: Hochschule für Bildende Künste.
- [Leit05] Leitner, H. 2005. The treatment of wall paintings affected by salts: an interdisciplinary task as seen from a conservator's perspective. *Restoration of buildings and monuments: an international journal* 11 (6): 365-380.
- [Lewi74] Lewin, S.Z. et N.S. Baer. 1974. Rationale of the barium hydroxide-urea treatment of decayed stone. *Studies in conservation* 19 (1): 24-35.
- [Lewi82] Lewin, S.Z. 1982. The mechanism of masonry decay through crystallization. In *Conservation of historic stone buildings and monuments: proceedings, Washington, D.C., 2-4 February 1981*. Washington, D.C.: National Academy Press. 120-144.
- [Lide08] Lide, D.R., ed. 2007-2008. *CRC handbook of chemistry and physics*. 88th ed. Boca Raton, USA: CRC Press.
- [Liég96] Liégey, A. 1996. Etude pour le dessalement de tablettes cunéiformes en terre crue. In *Le dessalement des matériaux poreux: 7es journées d'études de la SFHIC, Poitiers, 9-10 mai 1996*. Champs-sur-Marne: Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works. 105-113.
- [Ling96] Ling, D. et S.M. Smith. 1996. To desalinate or not to desalinate? That is the question. In *Le dessalement des matériaux poreux: 7es journées d'études de la SFHIC, Poitiers, 9-10 mai 1996*. Champs-sur-Marne: Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works. 65-74.
- [Lomb04] Lombardo, T. et S. Simon. 2004. Desalination by poulticing: laboratory study on controlling parameters. In *Proceedings of the 10th international congress on deterioration and conservation of stone, Stockholm, 27 June -2 July 2004*. Stockholm: ICOMOS Sweden. 323-330.
- [Lube04] Lubelli, B., R.P.J. van Hees et C.J.W.P. Groot. 2004. The role of sea salts in the occurrence of different damage mechanisms and decay patterns on brick masonry. *Construction and building materials* 18 (2): 119-124.
- [Lube06a] Lubelli, B.A. 2006. *Sodium chloride damage to porous building materials*. Delft: Delft University of Technology.
- [Lube06b] Lubelli, B., R.P.J. van Hees et C.J.W.P. Groot. 2006. Sodium chloride crystallization in a "salt transporting" restoration plaster. *Cement and concrete research* 36 (8): 1467-1474.
- [Lube06c] Lubelli, B., R.P.J. van Hees, H.P. Huinink et C.J.W.P. Groot. 2006. Irreversible dilation of NaCl contaminated lime-cement mortar due to crystallization cycles. *Cement and concrete research* 36 (4): 678-687.
- [Lube07] Lubelli, B. et R.P.J. van Hees. 2007. Effectiveness of crystallization inhibitors in preventing salt damage in building materials. *Journal of cultural heritage* 8 (3): 223-234.
- [Luca02] Lucas, A. 1902. *The disintegration of building stones in Egypt*. Cairo: National Printing Department.
- [Lusi00] Lusi, R., I. Vitina et S. Igaune. 2000. Deterioration and conservation of monuments in Latvia. In *Proceedings of the 9th international congress on deterioration and conservation of stone, Venice, 19-24 June 2000*. New York: Elsevier Science Publishing. 175-178.
- [MacL87] MacLeod, I.D. et J.A. Davies. 1987. Desalination of glass, stone and ceramics recovered from shipwreck sites. In *Preprints of the 8th triennial meeting of the ICOM Committee for Conservation, Sydney, 6-11 September 1987*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute. 1003-1007.
- [Magn99] Magnan, J.-P. 1999. L'eau dans le sol. In *Techniques de l'ingénieur*. Vol. C212. Paris: Editions techniques de l'ingénieur.

- [Marr06] Marrocchi, A., M.L. Santarelli, A. Taticchi, A. Broggi et L. Minuti. 2006. New products for the inhibition of salt efflorescence in masonries. In *Sais solúveis em argamassas de edifícios antigos: danos, processos e soluções, Lisboa, 14 e 15 de Fevereiro de 2005*. Lisbon: Laboratório Nacional de Engenharia Civil. 79-86.
- [Mass89] Massa, V., A. Pasetti et G. Pizzigoni. 1989. La pulitura desolfatante di superfici carbonatiche: sviluppo di un procedimento innovativo. In *Il cantiere della conoscenza, il cantiere del restauro: atti del convegno di studi, Bressanone 27-30 giugno 1989*. Padua: Libreria Progetto editore. 381-391.
- [Matt84] Matteini, M. et A. Moles. 1984. Twenty years of application of "barium" on mural paintings: fundamentals and discussion of the methodology. In *Preprints of the 7th triennial meeting of the ICOM Committee for Conservation, Copenhagen, 10-14 September 1984*. Paris: International Council of Museums. 84.15.15-84.15.19.
- [Matt91] Matteini, M. 1991. In review: an assessment of Florentine methods of wall painting conservation based on the use of mineral treatments. In *The conservation of wall paintings: proceedings of a symposium, London, 13-16 July 1987*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute. 137-148.
- [Matt95] Matteini, M., A. Moles, M. Oeter et I. Tosini. 1995. Resine a scambio ionico nella pulitura dei materiali lapidei e delle pitture murali: verifiche sperimentali e applicazioni. In *La pulitura delle superfici dell'architettura: atti del convegno di studi, Bressanone, 3-6 luglio 1995*. Padova: Libreria Progetto editore. 283-292.
- [May03] May, E., S. Papida et H. Abdulla. 2003. Consequences of microbe-biofilm-salt interactions for stone integrity in monuments. In *Art, biology, and conservation: biodeterioration of works of art*. New York: Metropolitan Museum of Art. 452-471.
- [McGr82] McGreevy, J.P. 1982. 'Frost and salt' weathering: further experimental results. *Earth surface processes and landforms* 7 (5): 475-488.
- [McGr84] McGreevy, J.P. et B.J. Smith. 1984. The possible role of clay minerals in salt weathering. *Catena* 11: 169-75.
- [McMa92] McMahon, D.J., P. Sandberg, K. Folliard et P.K. Mehta. 1992. Deterioration mechanisms of sodium sulfate. In *Proceedings of the 7th international congress on deterioration and conservation of stone, Lisbon, 15-18 June 1992*. Lisbon: Laboratório Nacional de Engenharia Civil. 705-714.
- [Mert01] Mertz, J.-D. et P. Loutrel. 2001. Le dessalement des tuffeaux du château des Ducs de Bretagne à Nantes par la méthode de nettoyage Tollis. *Pierre actual* 779: 68-77.
- [Mesi05] Mesièrè, J. 2005. *Fabrication et caractérisation d'un matériau biporeux modèle*. Rapport de stage de 2ème année ingénieur matériaux, Institut Galilée, Université Paris 13, Paris.
- [Mind94] Minder-Heng, V., A.-J. Berteaud et V. Vergès-Belmin. 1994. Migration de l'eau dans les roches sous microondes en vue du dessalement des pierres de taille. *Studies in conservation* 39 (2): 121-131.
- [Mini03] Ministère de la culture et de la communication, ed. 2003. *Ouvrages en pierre de taille*. Paris: Ministère de la culture et de la communication, sous-direction des monuments historiques.
- [Mitc93] Mitchell, J.K. 1993. *Fundamentals of soil behavior*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons.
- [Mora78] Moraru, D. 1978. Mural paintings desalting. In *Preprints of the 5th triennial meeting of the ICOM Committee for Conservation, Zagreb, 1-8 October 1978*. Paris: International Council of Museums. 75-15/6 .
- [Mort33] Mortensen, H. 1933. Die "Saltzprengung" und ihre Bedeutung für die Regional-klimatische Gliederung der Wüsten. *Dr. A. Petermanns Mitteilungen* 79: 130-135.
- [Mout96] Mouton, B. 1996. Le dessalement du cellier de Loëns à Chartres (28). In *Le dessalement des matériaux poreux: 7es journées d'études de la SFIC, Poitiers, 9-10 mai 1996*. Champs-sur-Marne: Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works. 279-287.
- [Nasr04] Nasraoui, M. et J.-D. Mertz. 2004. Les salines royales de Dieuze: un site naturel de vieillissement accéléré de mortiers résistants aux sels. In *Enduits dégradés par les sels: pathologies et traitements, journée technique internationale, Paris, 14 décembre 2004*. Paris: ICOMOS France.
- [Naud90] Naud, C. et M. Martelli Castaldi. 1990. Utilisation des absorbants pour le nettoyage des fresques. In *Preprints of the 9th triennial meeting of the ICOM Committee for Conservation, Dresden, 26-31 August 1990*. Paris: ICOM Committee for Conservation. 524-529.
- [Niem90] Nieminen, P. et R. Uusinoka. 1988-1990. The role of pore properties of rocks in the decay problem of building stones. In *The engineering geology of ancient works, monuments and historical sites: preservation and protection. Proceedings of an international symposium, Athens, 19-23 September 1988*. Rotterdam: A.A. Balkema. 809-813.
- [Nobe64] *Nobel Lectures, Physics 1942-1962*. 1964. Amsterdam: Elsevier Publishing Company.

- [Nunb96] Nunberg, S., A. Heywood et G. Wheeler. 1996. Relative humidity control as an alternative approach to preserving an Egyptian limestone relief. In *Le dessalement des matériaux poreux: 7es journées d'études de la SFIIC, Poitiers, 9-10 mai 1996*. Champs-sur-Marne: Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works. 127-135.
- [Nunb01] Nunberg, S. et A.E. Charola. 2001. Salts in ceramic bodies II: deterioration due to minimal changes in relative humidity. *Restoration of buildings and monuments: an international journal* 7 (2): 131-146.
- [Otto08] Ottosen, L.O., I. Rørig-Dalgaard et A. Villumsen. 2008. Electrochemical removal of salts from masonry: experiences from pilot scale. In *Salt weathering on buildings and stone sculptures: proceedings from the international conference, Copenhagen, 22-24 October 2008*. Lyngby: Technical University of Denmark. 341-350.
- [Pale77] Paleni, A. et S.B. Curri. 1977. Attapulugus clay on cleaning, biological aggression control, desalination of stone. In *Proceedings of the 2nd international symposium on the deterioration of building stones*. Athens: National technical university. 153-162.
- [Pale96] Palem, P. 1996. Essai d'extraction de sels par électrodialyse sur l'église Saint-Philibert de Dijon. In *Le dessalement des matériaux poreux: 7es journées d'études de la SFIIC, Poitiers, 9-10 mai 1996*. Champs-sur-Marne: Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works. 269-278.
- [Papi00] Papida, S., W. Murphy et E. May. 2000. Enhancement of physical weathering of building stones by microbial populations. *International biodeterioration and biodegradation* 46 (4): 305-317.
- [Paqu06a] Paqueton, H. et J. Ruste. 2006. Microscopie électronique à balayage: principe et équipement. In *Techniques de l'ingénieur*. Vol. P865v2. Paris: Editions techniques de l'ingénieur.
- [Paqu06b] Paqueton, H. et J. Ruste. 2006. Microscopie électronique à balayage: images, applications et développements. In *Techniques de l'ingénieur*. Vol. P866. Paris: Editions techniques de l'ingénieur.
- [Pate87] Paterakis, A.B. 1987. The deterioration of ceramics by soluble salts and methods for monitoring their removal. In *Recent advances in the conservation and analysis of artifacts: jubilee conservation conference papers, London, 6-10 July 1987*. London: Summer Schools Press. 67-72.
- [Pel95] Pel, L., K. Kopinga, G. Bertram et G. Lang. 1995. Water absorption in a fired-clay brick observed by NMR scanning. *Journal of physics D: applied physics* 28 (4): 675-680.
- [Pel96] Pel, L., K. Kopinga et H. Brocken. 1996. Determination of moisture profiles in porous building materials by NMR. *Magnetic resonance imaging* 14 (7-8): 931-932.
- [Pel01] Pel, L., H.P. Huinink, K. Kopinga, L.A. Rijniers et E.F. Kaasschieter. 2001. Ion transport in porous media studied by NMR. *Magnetic resonance imaging* 19 (3-4): 549-550.
- [Pel02] Pel, L., H. Huinink et K. Kopinga. 2002. Ion transport and crystallization in inorganic building materials as studied by nuclear magnetic resonance. *Applied physics letters* 81 (15): 2893-2895.
- [Pend04] Pender, R.J. 2004. The behaviour of water in porous building materials and structures. *Reviews in conservation* 5: 49-62.
- [Peti81] Petit, J., H. Valot et R. Coignard. 1981. Extraction des sels solubles présents dans les pierres: une application insolite des microondes. In *The conservation of stone II: preprints of the contributions to the international symposium, Bologna, 27-30 October 1981*. Bologna: Centro per la conservazione delle sculture all'aperto & Fondazione Cesare Gnudi. 535-543.
- [Petk04] Petkovic, J., L. Pel, H.P. Huinink, K. Kopinga et R.P.J. van Hees. 2004. Salt transport and crystallization in plaster layers: a nuclear magnetic resonance study. In *Proceedings of the 6th international symposium on the conservation of monuments in the Mediterranean basin, Lisbon, 6-10 April 2004*. Lisbon: International group for the conservation of monuments in the Mediterranean basin. 318-322.
- [Petk05] Petkovic, J. 2005. *Moisture and ion transport in layered porous building materials: a nuclear magnetic resonance study*. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven.
- [Plen56] Plenderleith, H.J. 1956. *The conservation of antiquities and works of art: treatment, repair, and restoration*. London: Oxford University Press.
- [Prat02] Prat, M. 2002. Recent advances in pore-scale models for drying of porous media. *Chemical engineering journal* 86 (1-2): 153-164.
- [Prat07] Prat, M. 2007. On the influence of pore shape, contact angle and film flows on drying of capillary porous media. *International journal of heat and mass transfer* 50 (7-8): 1455-1468.
- [Pric94] Price, C. et P. Brimblecombe. 1994. Preventing salt damage in porous materials. In *Preventive conservation: practice, theory and research. Preprints of the contributions to the Ottawa Congress, 12-16 September 1994*. London: International institute for conservation of historic and artistic works. 90-93.

- [Pric96] Price, C.A. 1996. *Stone conservation: an overview of current research*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.
- [Pric00] Price C. A., ed. 2000. *An expert chemical model for determining the environmental conditions needed to prevent salt damage in porous materials*. London: Archetype Publications.
- [Pric07] Price, C.A. 2007. Predicting environmental conditions to minimise salt damage at the Tower of London: a comparison of two approaches. *Environmental geology* 52 (2): 277-282.
- [Prot04] Protz, A. et H. Wolter. 2004. Entsalzung einer Musterfläche in der Franziskaner-Klosterkirche: Teil I. *ARCONIS: Wissen zum Planen und Bauen* 9 (2): 4-7.
- [Pühr83] Pühringer, J. 1983. *Salt disintegration: salt migration and degradation by salt - a hypothesis*. Stockholm: The Swedish council for building research.
- [Pühr85a] Pühringer, J., L. Berntsson et Hedberg B. 1985. Hydrate salts and degradation of materials. In *Proceedings of the 5th international congress on deterioration and conservation of stone, Lausanne, 25-27 September 1985*. Lausanne: Presses polytechniques romandes. 231-240.
- [Pühr85b] Pühringer, J. et L. Engström. 1985. Unconventional methods for the prevention of salt damage. In *Proceedings of the 5th international congress on deterioration and conservation of stone, Lausanne, 25-27 September 1985*. Lausanne: Presses polytechniques romandes. 241-250.
- [Pühr90] Pühringer, J. et J. Weber. 1990. A model for salt extraction: some principles. In *Preprints of the 9th triennial meeting of the ICOM Committee for Conservation, Dresden, 26-31 August 1990*. Paris: ICOM Committee for Conservation. 355-360.
- [Pühr96] Pühringer, J. 1996. Deterioration of materials by hydraulic pressure in salt/water systems: an outline model. In *Proceedings of the 8th international congress on deterioration and conservation of stone, Berlin, 30 September - 4 October 1996*. Berlin: Möller Druck und Verlag. 545-556.
- [Quay00] Quayle, N. 2000. Desalination of stone by partial immersion and poulticing. *Conservation news* 73: 57-60.
- [Rage96] Rager, G., M. Payre et L. Lefèvre. 1996. Mise au point d'une méthode de dessalement pour des sculptures du XIV^e siècle en pierre polychromée. In *Le dessalement des matériaux poreux: 7es journées d'études de la SFIC, Poitiers, 9-10 mai 1996*. Champs-sur-Marne: Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works. 241-256.
- [Rana96] Ranalli, G., M. Chiavarini, V. Guidetti, F. Marsala, M. Matteini, E. Zanardini et C. Sorlini. 1996. The use of microorganisms for the removal of nitrates and organic substances on artistic stoneworks. In *Proceedings of the 8th international congress on deterioration and conservation of stone, Berlin, 30 September - 4 October 1996*. Berlin: Möller Druck und Verlag. 1415-1420.
- [Rath05] Rathgen, F. 1905. *The preservation of antiquities: a handbook for curators*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [Raut04] Rautureau, M., S. Cailliere et S. Hénin. 2004. *Les argiles*. 2nd ed. Paris: Editions Septima.
- [Rijn04] Rijniers, L.A. 2004. *Salt crystallization in porous materials: an NMR study*. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven.
- [Rijn05] Rijniers, L., L. Pel, H.P. Huinink et K. Kopinga. 2005. Salt crystallization as damage mechanism in porous building materials: a nuclear magnetic resonance study. *Magnetic resonance imaging* 23 (2): 273-276.
- [RILE80] RILEM. 1980. Recommendations provisoires RILEM Commission 25-PEM. Protection et erosion des monuments: essais recommandés pour mesurer l'altération des pierres et évaluer l'efficacité des méthodes de traitement. *Matériaux et constructions* 13: 175-253.
- [Robe82] Robertson, E.C. 1982. Physical properties of building stones. In *Conservation of historic stone buildings and monuments*. Washington, D.C.: National Academy Press. 62-86.
- [Robi00] Robinson, D.A. et R.B.G. Williams. 2000. Experimental weathering of sandstone by combinations of salts. *Earth surface processes and landforms* 25 (12): 1309-1315.
- [Rodr96] Rodríguez-Navarro, C., Doehne E., W.S. Ginell et E. Sebastian. 1996. Salt growth in capillary and porous media. In *Rehabilitación del patrimonio arquitectónico y edificación: III congreso internacional de rehabilitación del patrimonio arquitectónico y edificación, Granada, 20-25 de Mayo de 1996*. Granada: CEHOPU-CEDEX (MOPTMA). 509-514.
- [Rodr97] Rodríguez-Navarro, C., E. Hansen, E.M. Sebastian Pardo et W.S. Ginell. 1997. The role of clays in the decay of ancient Egyptian limestone sculptures. *Journal of the American institute for conservation* 36 (2): 151-163.
- [Rodr98] Rodríguez-Navarro, C., E. Sebastian, E. Doehne et W.S. Ginell. 1998. The role of sepiolite-palygorskite in the decay of ancient Egyptian limestone sculptures. *Clays and clay minerals* 46 (4): 414-422.
- [Rodr99] Rodríguez-Navarro, C. et E. Doehne. 1999. Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth surface processes and landforms* 24: 191-209.

- [Rodr00] Rodríguez-Navarro, C., E. Doehne et E. Sebastián. 2000. How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials. *Cement and concrete research* 30 (10): 1527-1534.
- [Rodr02] Rodríguez-Navarro, C., L. Linares-Fernandez, E. Doehne et E. Sebastian. 2002. Effects of ferrocyanide ions on NaCl crystallization in porous stone. *Journal of crystal growth* 243 (3-4): 503-516.
- [Ross91] Rossi-Manaresi, R. et A. Tucci. 1991. Pore structure and the disruptive or cementing effect of salt crystallization in various types of stone. *Studies in Conservation* 36 (1): 53-58.
- [Ruck00] Rucker, P., A. Holm et M. Krus. 2000. Determination of moisture and salt content distributions by combining NMR and gamma ray measurements. In *Proceedings materials week, Munich, 2000*. Frankfurt: Werkstoffwoche-Partnerschaft GbRmbH.
- [Ruiz07] Ruiz-Agudo, E., F. Mees, P. Jacobs et C. Rodríguez-Navarro. 2007. The role of saline solution properties on porous limestone salt weathering by magnesium and sodium sulfates. *Environmental geology* 52 (2): 305-317.
- [Said08] Saidov, T. et L. Pel. 2008. The formation of meta stable sodium sulfate heptahydrate during drying as measured by NMR. In *Proceedings of the 11th international congress on deterioration and conservation of stone, Torun, 15-20 September, 2008*. Torun: Nicolaus Copernicus university press. 251-256.
- [Sant04] Santarelli, M.L., A. Marrocchi, A. Taticchi et L. Minuti. 2004. Inibitori di cristallizzazione: sviluppo di una tecnologia innovativa e non distruttiva per la conservazione dei beni culturali. In *Lo stato dell'arte 2: conservazione e restauro confronto di esperienze, Genova, 27-29 Settembre 2004*. Turin: Gruppo Italiano, International Institute for Conservation. 412-417.
- [Sawd05a] Sawdy, A. et C. Price. 2005. Salt damage at Cleeve Abbey, England. Part I: a comparison of theoretical predictions and practical observations. *Journal of cultural heritage* 6 (2): 125-135.
- [Sawd05b] Sawdy, A. et C. Price. 2005. Salt damage at Cleeve Abbey, England. Part II: seasonal variability of salt distribution and implications for sampling strategies. *Journal of cultural heritage* 6 (3): 269-275.
- [Scha32] Schaffer, R.J. 1932. *The weathering of natural building stones*. London: Her Majesty's Stationery Office.
- [Sche99] Scherer, G.W. 1999. Crystallization in pores. *Cement and concrete research* 29 (8): 1347-1358.
- [Sche00] Scherer, G.W. 2000. Stress from crystallization of salt in pores. In *Proceedings of the 9th international congress on deterioration and conservation of stone, Venice, 19-24 June 2000*. New York: Elsevier Science Publishing. 187-194.
- [Sche04] Scherer, G.W. 2004. Stress from crystallization of salt. *Cement and concrete research* 34 (9): 1613-1624.
- [Schn92] Schnabel, L. 1992. Evaluation of the barium hydroxide-urea consolidation method. In *Proceedings of the 7th international congress on deterioration and conservation of stone, Lisbon, 15-18 June 1992*. Lisbon: Laboratório Nacional de Engenharia Civil. 1063-1072.
- [Schu92] Schuh, H. et H. Ettl. 1992. Entsalzung mit Kompressen in der Denkmalpflege. *Bautenschutz + Bausanierung* 15 (8): 86-89.
- [Sect96] Section française de l'IIC, ed. 1996. *Le dessalement des matériaux poreux: 7es journées d'études de la SFIIIC, Poitiers, 9-10 mai 1996*. Champs-sur-Marne: Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works.
- [Selw02] Selwitz, C.M. et E. Doehne. 2002. The evaluation of crystallization modifiers for controlling salt damage to limestone. *Journal of cultural heritage* 3 (3): 205-216.
- [Sgha06] Sghaier-Ben Chiekh, N. 2006. *Evaporation en milieu poreux en présence de sel dissous: influence des films liquides et des conditions de mouillabilité*. Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse.
- [Sgha07] Sghaier, N., M. Prat et S.B. Nasrallah. 2007. On ions transport during drying in a porous medium. *Transport in porous media* 67 (2): 243-274.
- [Shah04] Shahidzadeh-Bonn, N., A. Tournié, S. Bichon, P. Vié, S. Rodts, P. Faure, F. Bertrand et A. Azouni. 2004. Effect of wetting on the dynamics of drainage in porous media. *Transport in porous media* 56 (2): 209-224.
- [Shah07] Shahidzadeh-Bonn, N., A. Azouni et P. Coussot. 2007. Effect of wetting properties on the kinetics of drying of porous media. *Journal of physics: condensed matter* 19 (11): 112101-112107.
- [Shah08] Shahidzadeh-Bonn, N., S. Rafai, D. Bonn et G. Wegdam. 2008. Salt crystallization during evaporation: impact of interfacial properties. *Langmuir* 24 (16): 8599-8605.
- [Shoe90] Shoeib, A.S.A., M. Roznerska et K. Boryk-Jozefowicz. 1990. Weathering effects on an ancient Egyptian limestone which has been affected by salt. In *The influence of coastal environment and salt spray on limestone and marble: proceedings of the 1st international symposium on the conservation of monuments in the Mediterranean basin, Bari, 7-10 June 1989*. Brescia: Grafo Edizioni. 203-208.

- [Sied94] Siedel, H. 1994. Untersuchungen und Restaurierungskonzeption zur Tulpenkanzel im Dom zu Freiberg (Sachsen) unter besonderer Berücksichtigung der Entsalzung. *Arbeitsblätter für Restauratoren* 27 (2): 307-312.
- [Sied95a] Siedel, H. 1995. Untersuchungen zum Feuchte- und Salzgehalt. In *Die Tulpenkanzel im Dom zu Freiberg*. Dresden: Landesamt für Denkmalpflege Sachsen. 96-104.
- [Sied95b] Siedel, H. 1995. Untersuchungen und Überlegungen zur Feuchtigkeits- und Salzminimierung. In *Die Tulpenkanzel im Dom zu Freiberg*. Dresden: Landesamt für Denkmalpflege Sachsen. 115-118.
- [Sied96] Siedel, H. 1996. Experiences from desalting of tuffstone and sandstone monuments by compresses. In *Le dessalement des matériaux poreux: 7es journées d'études de la SFIIC, Poitiers, 9-10 mai 1996*. Champs-sur-Marne: Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works. 191-198.
- [Simo96] Simon, S., C. Herm, A. Porst et J. Pursche. 1996. Desalination and control of salt transport phenomena: experiences with compress renderings in the ring crypt of St. Emmeram, Regensburg. In *Le dessalement des matériaux poreux: 7es journées d'études de la SFIIC, Poitiers, 9-10 mai 1996*. Champs-sur-Marne: Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works. 147-159.
- [Simo97] Simon, S. 1997. Untersuchungen zur Verwitterung und Konservierung von Tuffeau am Pilotobjekt St. Gatien in Tours. In *Conservation commune d'un patrimoine commun: 2ème colloque du programme franco-allemand de recherche pour la conservation des monuments historiques, Bonn, 12-13 décembre 1996*. Champs-sur-Marne: Programme franco-allemand de recherche pour la conservation des monuments historiques. 373-389.
- [Skib85] Skibinski, S. 1985. Salt removal from stone historical objects by means of membrane electrodialysis. In *Proceedings of the 5th international congress on deterioration and conservation of stone, Lausanne, 25-27 September 1985*. Lausanne: Presses polytechniques romandes. 959-965.
- [Skib86] Skibinski, S. 1985-1986. Efficiency of salt removal by membrane electrodialysis. *Wiener Berichte über Naturwissenschaft in der Kunst* 2/3: 260-271.
- [Smit94] Smith, B.J. 1994. Weathering processes and forms. In *Geomorphology of desert environments*. London: Chapman and Hall Ltd. 39-63.
- [Snet97] Snethlage, R. et E. Wendler. 1997. Moisture cycles and sandstone degradation. In *Saving our architectural heritage: the conservation of historic stone structures*. Chichester: John Wiley & Sons. 7-24.
- [Snet05] Snethlage, R. 2005. *Leitfaden Steinkonservierung: Planung von Untersuchungen und Massnahmen zur Erhaltung von Denkmälern aus Naturstein*. 2nd ed. Stuttgart: Fraunhofer IRB Verlag.
- [Spen01] Spennemann, D.H.R. 2001. The creeping disaster: dryland and urban salinity and its impact on heritage. *Cultural resource management* 24 (8): 22-25.
- [Ste96] Steiger, M. et A. Zeunert. 1996. Crystallization properties of salt mixtures: comparison of experimental results and model calculations. In *Proceedings of the 8th international congress on deterioration and conservation of stone, Berlin, 30 September - 4 October 1996*. Berlin: Möller Druck und Verlag. 535-544.
- [Ste97] Steiger, M. 1997. Distribution of salt mixtures in a sandstone monument: sources, transport and crystallization properties. In *Origin, mechanisms and effects of salts on degradation of monuments in marine and continental environments, Bari, 25-27 March 1996*. Brussels: European Commission. 241-246.
- [Ste05a] Steiger, M. 2005. Salts in porous materials: thermodynamics of phase transitions, modeling and preventive conservation. *Restoration of buildings and monuments: an international journal* 11 (6): 419-431.
- [Ste05b] Steiger, M. 2005. Crystal growth in porous materials I: the crystallization pressure of large crystals. *Journal of crystal growth* 282 (3-4): 455-469.
- [Ste05c] Steiger, M. 2005. Crystal growth in porous materials II: influence of crystal size on the crystallization pressure. *Journal of crystal growth* 282 (3-4): 470-481.
- [Suna81] Sunagawa, I. 1981. Characteristics of crystal growth in nature as seen from the morphology of mineral crystals. *Bulletin de minéralogie* 104 (2-3): 81-87.
- [Tab29] Taber, S. 1929. Frost heaving. *Journal of geology* 37: 428-461.
- [Tay02] Taylor, T.H., Jr. et C.D. Jaworski. 2002. *Benjamin Powell smokehouse: conservation treatment report*. Williamsburg, USA: The Colonial Williamsburg foundation.
- [Tech08] Technical University of Denmark, ed. 2008. *Salt weathering on buildings and stone sculptures: proceedings from the international conference, Copenhagen, 22-24 October 2008*. Lyngby: Technical University of Denmark.
- [Thom62] Thomson, J. 1860-1862. On crystallization and liquefaction, as influenced by stresses tending to change of forms in crystals. *Proceedings of the royal society of London* 11: 472-481.

- [Truj95] Trujillano, R., J. Garcia-Talegon, A.C. Inigo, M.A. Vicente, V. Rives et E. Molina. 1995. Removal of salts from granite by sepiolite. *Applied clay science* 9 (6): 459-463.
- [Tsui03] Tsui, N., R.J. Flatt et G.W. Scherer. 2003. Crystallization damage by sodium sulfate. *Journal of cultural heritage* 4 (2): 109-115.
- [Unru01] Unruh, J. 2001. A revised endpoint for ceramics desalination at the archaeological site of Gordion, Turkey. *Studies in conservation* 46 (2): 81-92.
- [USGSsd] U.S. General Services Administration. s.d. *Removing soluble salts from within brick and stone masonry*. Historic preservation technical procedure 04500-03.
- [Val06] Vallet, J.-M., C. Gosselin, P. Bromblet, O. Rolland, V. Vergès-Belmin et W. Kloppmann. 2006. Origin of salts in stone monument degradation using sulphur and oxygen isotopes: first results of the Bourges cathedral (France). *Journal of geochemical exploration* 88 (1-3): 358-362.
- [vanH04] van Hees, R.P.J. et S. Naldini. 2004. How to select a plaster for a salt loaded substrate: the use of an expert system for diagnosis and selection. In *Enduits dégradés par les sels: pathologies et traitements, journée technique internationale, Paris, 14 décembre 2004*. Paris: ICOMOS France.
- [vanO77] van Olphen, H. 1977. *An introduction to clay colloid chemistry for clay technologists, geologists and soil scientists*. 2nd ed. New York: Wiley.
- [Verg92] Vergès-Belmin, V. 1992. Répartition des sels et cartographie des altérations sur la façade de l'église Notre-Dame-La-Grande à Poitiers, France. In *Proceedings of the 7th international congress on deterioration and conservation of stone, Lisbon, 15-18 June 1992*. Lisbon: Laboratório Nacional de Engenharia Civil. 927-936.
- [Verg96] Vergès-Belmin, V. 1996. Le dessalement de la façade de l'église Notre-Dame-la-Grande à Poitiers: contrôles d'efficacité. In *Le dessalement des matériaux poreux: 7es journées d'études de la SFIIC, Poitiers, 9-10 mai 1996*. Champs-sur-Marne: Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works. 219-232.
- [Verg00] Vergès-Belmin, V. 2000. Électrophorèse appliquée au dessalement de la pierre. *Techné* 12: 28-33.
- [Verg01a] Vergès-Belmin, V. 2001. Altération des pierres mises en oeuvre. In *Géomécanique environnementale, risques naturels et patrimoine*. Paris: Hermes Sciences. 191-235.
- [Verg01b] Vergès-Belmin, V. et P. Bromblet. 2001. La pierre et les sels. *Monumental* 2001: 224-261.
- [Verg03] Vergès-Belmin, V. 2003. Desalination of porous building materials: a review. In *Mauersalze und Architekturoberflächen: Tagungsbeiträge, Dresden, 1-3 Februar 2002*. Dresden: Hochschule für Bildende Künste. 121-137.
- [Verg05] Vergès-Belmin, V. et H. Siedel. 2005. Desalination of masonries and monumental sculptures by poulticing: a review. *Restoration of buildings and monuments: an international journal* 11 (6): 391-407.
- [Vice01] Vicente, M.A. et S. Vicente-Tavera. 2001. Clay poultices in salt extraction from ornamental stones: a statistical approach. *Clays and clay minerals* 49 (3): 227-235.
- [View96] Vieweger, T., D. Groux et M. Labouré. 1996. Le dessalement de la façade de l'église Notre-Dame-la-Grande à Poitiers: méthode et application aux contraintes de chantier. In *Le dessalement des matériaux poreux: 7es journées d'études de la SFIIC, Poitiers, 9-10 mai 1996*. Champs-sur-Marne: Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works. 207-217.
- [Vill04] Villain, G., M. Thiery et P. Roussel. 2004. Determination of drying and carbonation profiles by means of gammadensitometry in the concretes. *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées* 248: 49-71.
- [Vill06] Villain, G. et M. Thiery. 2006. Gammadensimetry: a method to determine drying and carbonation profiles in concrete. *NDT & E international* 39 (4): 328-337.
- [Viti04] Vitina, I., L. Krage, S. Igaune, I. Sidraba et R. Lusiš. 2004. Degradation of stone materials caused by salts and its prevention. In *Proceedings of the 10th international congress on deterioration and conservation of stone, Stockholm, 27 June - 2 July 2004*. Stockholm: ICOMOS Sweden. 219-226.
- [vonK01] von Konow, T. 2001. Mechanisms of brick deterioration due to salts: new results on salt behaviour from in-situ studies at the Suomenlinna fortress in Finland. *Restoration of buildings and monuments: an international journal* 7 (6): 675-688.
- [Vos76] Vos, B.H. 1976. Water absorption and drying of materials. In *The conservation of stone I: proceedings of the international symposium, Bologna, 19-21 June 1975*. Bologna: Centro per la conservazione delle sculture all'aperto. 679-694.

- [Vouv96] Vouvé, J. et F. Vouvé. 1996. Mécanismes d'acquisition et processus de transferts des sels au sein de matériaux et objets poreux perméables. In *Le dessalement des matériaux poreux: 7es journées d'études de la SFIIC, Poitiers, 9-10 mai 1996*. Champs-sur-Marne: Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works. 21-32.
- [Wash21] Washburn, E.W. 1921. The dynamics of capillary flow. *Physical review* 18 (3): 273-283.
- [Webb01] Webb, P.A. 2001. *An introduction to the physical characterization of materials by mercury intrusion porosimetry with emphasis on reduction and presentation of experimental data*. Norcross, USA: Micromeritics Instrument Corp.
- [Webe93] Weber, J. 1993. Salt-induced deterioration of Romanesque wall paintings in the church of St. Georgen, Styria, Austria: a case study aiming better understanding of the behaviour of salt systems in ancient walls. In *Conservation of architectural surfaces: stones and wall covering. International workshop, Venice, 12-14 March 1992*. Venice: II Cardo. 97-103.
- [Webe97] Weber, J., H. Leitner, W. Gaggli et R. Szambelan. 1997. Crystallization of sulphate salts induced by selective salt extraction by poultices: results from a case study. In *Origin, mechanisms and effects of salts on degradation of monuments in marine and continental environments, Bari, 25-27 March 1996*. Brussels: European Commission. 169-179.
- [Webe04] Weber, J. 2004. Insolubilisation of sulphate salts by barium hydroxide. In *Enduits dégradés par les sels: pathologies et traitements, journée technique internationale, Paris, 14 décembre 2004*. Paris: ICOMOS France.
- [Well46a] Wells, A.F. 1946. Crystal habits and internal structure I. *Philosophical magazine* 37 (266): 184-199.
- [Well46b] Wells, A.F. 1946. Crystal habits and internal structure II. *Philosophical magazine* 37 (267): 217-235.
- [Well65] Wellman, H.W. et A.T. Wilson. 1965. Salt weathering, a neglected geological erosive agent in coastal and arid environments. *Nature* 205: 1097-1098.
- [Well68] Wellman, H.W. et A.T. Wilson. 1968. Salt weathering or fretting. In *Encyclopedia of geomorphology*. Stroudsburg, USA: Dowden, Hutchinson & Ross. 968-970.
- [Wend93a] Wendler, E. 1993. Zum Mechanismus der Schalenbildung bei tonigen Sandstein. In *Jahresberichte aus dem Forschungsprogramm "Steinzerfall-Steinkonservierung" 1989*. Vol. 1. Berlin: Ernst & Sohn. 71-76.
- [Wend93b] Wendler, E. et R. Ruckert-Thumling. 1993. Gefügezerstörendes Verformungsverhalten bei salzbefrachteten Sandstein unter hygrischer Wechselbelastung. In *Proceedings of the 3rd international colloquium on materials science and restoration, Esslingen, December 1992*. Renningen, Germany: Expert Verlag. 1818-1830.
- [Wend02] Wendler, E. 2002. Laboratory measurement on salt-loaded brick samples in periodically changing climate conditions. In *The study of salt deterioration mechanisms: decay of brick walls influenced by interior climate changes*. Helsinki: Suomenlinnan hoitokunta. 81-87.
- [Whee84] Wheeler, G.E., J.K. Dinsmore, L.J. Ransick, A.E. Charola et R.J. Koestler. 1984. Treatment of the Abydos reliefs: consolidation and cleaning. *Studies in conservation* 29 (1): 42-48.
- [Wihr80] Wihr, R. 1980. The conservation of stone objects in humid interiors. In *Conservation within historic buildings. Preprints of the contributions to the Vienna Congress, 7-13 September 1980*. London: International institute for conservation of historic and artistic works. 139-141.
- [Wili96] Wilimzig, M. 1996. Desalting of nitrates by denitrification. In *Le dessalement des matériaux poreux: 7es journées d'études de la SFIIC, Poitiers, 9-10 mai 1996*. Champs-sur-Marne: Section française de l'International institute for conservation of historic and artistic works. 233-240.
- [Will81] Williams, R.B.G. et D.A. Robinson. 1981. Weathering of sandstone by the combined action of frost and salt. *Earth surface processes and landforms* 6 (1): 1-9.
- [Will95] Willey, Jo. 1995. The effects of desalination on archaeological ceramics from the Casas Grandes region in Northern Mexico. In *Materials issues in art and archaeology IV, Cancun, 16-21 May 1994*. Warrendale, USA: Materials Research Society. 839-850.
- [Will01] Williams, R.B.G. et D.A. Robinson. 2001. Experimental frost weathering of sandstone by various combinations of salts. *Earth surface processes and landforms* 26: 811-818.
- [Wind91] Windsheimer, B., R. Snethlage et R. Wihr. 1991. Die Entsalzung von Steindenkmälern in Freien. *Forschungsbericht* 4.
- [Wink72] Winkler, E.M. et P.C. Singer. 1972. Crystallization pressure of salts in stone and concrete. *Geological society of America bulletin* 83: 3509-3514.
- [Wink94] Winkler, E.M. 1994. *Stone in architecture: properties, durability*. Berlin: Springer-Verlag.

- [Witt96] Wittenburg, C., E. Wendler et M. Steiger. 1996. Terracotta at Schloss Schwerin: different desalination treatments for the application of stone consolidating agents. In *Proceedings of the 8th international congress on deterioration and conservation of stone, Berlin, 30 September - 4 October 1996*. Berlin: Möller Druck und Verlag. 1717-1726.
- [Youn95] Young, D. 1995. *Rising damp and salt attack*. Adelaide: State Heritage Branch.
- [Zehn88] Zehnder, K. et A. Arnold. 1988. New experiments on salt cristallization. In *Proceedings of the 6th international congress on deterioration and conservation of stone, Torun, 12-14 September 1988*. Torun: Nicholas Copernicus university press. 320-329.
- [Zehn89] Zehnder, K. et A. Arnold. 1989. Crystal growth in salt efflorescence. *Journal of crystal growth* 97 (2): 513-521.
- [Zehn93] Zehnder, K. 1993. New aspects of decay caused by crystallization of gypsum. In *Conservation of stone and other materials: proceedings of the international RILEM/UNESCO Congress, Paris, 29 June-1 July 1993*. London: E. & F.N. Spon. 107-14.
- [Zehn07] Zehnder, K. 2007. Long-term monitoring of wall paintings affected by soluble salts. *Environmental geology* 52 (2): 395-409.

Annexe A

Panorama des principales méthodes de traitement des sels

La méthode des compresses n'est qu'une méthode parmi un ensemble de traitements qui ont été développés pour adresser le problème de la détérioration des matériaux poreux par les sels. Afin de fournir un contexte plus général à ce travail de recherche, une très brève revue de la littérature concernant ces autres méthodes de traitement est présenté ici.

Deux approches peuvent être distinguées. Un premier groupe de méthodes, dites de contrôle, visent, non pas à réduire la quantité de sels présents dans les objets contaminés, mais à limiter leurs effets néfastes. Un second groupe de méthodes ont pour but d'extraire les sels du système et sont donc à proprement parler des méthodes de dessalement.

1. Méthodes de contrôle

Dans un article à la fois imaginaire, novateur et toujours d'actualité, Pühringer a offert un grand nombre de pistes possibles pour altérer l'action des sels [Pühr85b]. Les quatre méthodes alternatives de traitement qui ont fait l'objet du plus grand nombre d'études cherchent cependant toutes à contrôler le phénomène de cristallisation-dissolution périodique.

1.1. Encapsulation des sels

Une première méthode, connue depuis longtemps et aujourd'hui discréditée, est l'encapsulation des sels. L'idée, intuitive mais impossible à réaliser dans la pratique, est de bloquer tout contact entre l'eau et les sels afin d'arrêter les cycles de cristallisation-dissolution et donc la détérioration du matériau contaminé. Aucun des essais menés ne s'est jamais révélé efficace [Lars80, Brad86, Berr94a&b].

1.2. Inhibition de la cristallisation

Une seconde méthode, qui reste aujourd'hui sujet à débat, cherche par l'introduction dans le système poreux de substances altérant la cristallisation des sels à prévenir leurs effets néfastes. En particulier, des inhibiteurs de cristallisation peuvent potentiellement empêcher ou retarder la formation de nuclei stables,

modifier la vitesse de croissance et la morphologie de cristallisation des sels, altérer le transport de la solution saline au sein du matériau poreux et la valeur de la sursaturation critique et donc déplacer le lieu de la cristallisation [Rodr02]. Un récent regain d'intérêt pour cette méthode a donné lieu à plusieurs travaux de recherche [Sant04, Marr06]. Cependant, l'action des inhibiteurs semble dépendre du sel [Selw02], mais aussi du substrat (distribution de la taille de pores et composition) [Lube07]. De plus, ils ne semblent pas avoir forcément un effet mesurable sur la quantité de matière perdue par la surface de la pierre au cours du temps.

1.3. Conversion des sels

Une troisième méthode, la conversion des sels, cherche à transformer par réaction chimique soit des sels solubles en sels très peu solubles, qui resteront cristallisés ; soit des sels faiblement solubles en sels très solubles, qui seront alors facilement extraits. Le traitement le plus connu est certainement celui à l'hydroxyde de baryum exclusivement utilisé pour la conversion du sulfate de calcium (gypse) en sulfate de baryum, un minéral très peu soluble. Ce procédé s'est développé et a été popularisé essentiellement en Italie depuis les années 1960 [Lewi74, Matt84], avant d'être appliqué ailleurs plus récemment [Back93, Leit05]. Les utilisateurs et promoteurs de cette méthode sont généralement enthousiastes, considérant ce traitement comme sûr (pas d'effets négatifs décelés après vieillissement [Webe04]) et efficace, malgré ses limitations (difficulté d'application, altération possible de certains pigments, toxicité de l'hydroxyde de baryum) [Matt91]. Cependant, la communauté scientifique internationale reste plus réservée quant à l'efficacité réelle de la méthode à long terme. En effet, les produits formés qui sont bien identifiés dans les expériences de laboratoire [Lant00] semblent difficiles à détecter et ne se former qu'à l'extrême surface (quelques millimètres) des matériaux dans la pratique [Schn92, Fava00].

1.4. Contrôle de l'environnement

La dernière méthode de conservation préventive, le contrôle de l'environnement, a l'avantage majeur d'être entièrement réversible. Elle est la seule dont l'efficacité n'est pas mise en doute. Le principe est de modifier les valeurs moyennes de l'humidité relative et de la température et de minimiser leurs variations (amplitude et fréquence) de manière à éviter la cristallisation des sels contenus dans le matériau contaminé [Erha94, Pric94, Stei96]. En pratique, malgré l'amélioration des modèles thermodynamiques [Pric00], le comportement réel de cristallisation des sels est souvent différent de celui prédit. En particulier, la plage calculée d'humidités relatives censée assurer la stabilité d'un mélange salin a été mise en défaut dans plusieurs exemples [Nunb96, Cols01, Nunb01, Pric07].

Aujourd'hui, seule une démarche empirique permet d'établir l'environnement adéquat permettant de minimiser la détérioration par les sels. Cette démarche systématique, dont Arnold est un promoteur inlassable (voir par exemple [Arno96]), commence par l'observation et l'étude sur une longue période de la nature et de la distribution des sels dans le bâtiment, du microclimat et des détériorations. Une fois les

relations entre ces trois groupes de données établies, le changement de l'environnement est mis en place, puis un suivi est effectué afin de corriger le nouveau climat si besoin est. Cette approche, bien que longue à mettre au point et parfois difficile à mettre en œuvre, a été utilisée avec succès dans de nombreux monuments [Arno86, Arno91, Laue96, Simo96, Sawd05a, Laue05, Zehn07].

2. Méthodes d'extraction

Le second groupe de méthodes de traitement de la contamination par les sels a pour but d'extraire les sels du système, ou tout du moins de réduire leur quantité, ce que l'on regroupe communément sous le terme de dessalement.

On peut organiser les différentes méthodes de dessalement couramment utilisées autour des trois mécanismes de transport possibles des sels en solution : la diffusion (gradient de concentration en sel), l'advection (gradient de pression) et l'électro-migration (gradient de champ électrique). Ces mécanismes peuvent bien-sûr intervenir conjointement mais l'un d'entre eux sera souvent prédominant dans une méthode donnée.

2.1. Elimination mécanique de surface

Une première méthode consiste à éliminer mécaniquement de la surface des matériaux poreux les sels cristallisés sous forme d'efflorescences ou de croûtes. Simple, peu coûteuse et efficace, on oublie trop souvent de la mettre en œuvre alors qu'elle peut permettre d'éliminer des quantités importantes de sel et donc de réduire d'autant la durée des traitements de dessalement complémentaires ultérieures [Ball70, Doma82, Arno96]. Sur des objets de petite taille, l'élimination des sels se fera à l'aide de brosses et de scalpels, alors que de plus larges surfaces pourront être traitées par des moyens mécanisés, comme le système JOS. Ce système a éliminé avec succès des croûtes de plusieurs centimètres d'épaisseur de la surface de la muraille Ayyubide du Caire [AgaK01].

2.2. Immersion dans l'eau

L'immersion dans l'eau, ou méthode des bains, est probablement une des méthodes les plus anciennes de dessalement [Rath05, Luca02 cité par Evan70, Plen56]. Elle reste largement utilisée de nos jours. Le principe est simple, l'objet à dessaler est immergé complètement dans un volume d'eau. L'eau pénètre dans le matériau poreux et dissout les sels cristallisés. Sous l'effet du gradient de concentration en sel, les ions sont transportés par diffusion de l'intérieur de l'objet vers l'eau du bain jusqu'à ce que la concentration de chaque ion soit la même en tout point du système. L'opération est en général renouvelée jusqu'à obtenir un dessalement total, ou tout du moins, jusqu'à ce que le dessalement soit suffisant pour assurer la stabilité des matériaux [Beau99, Unru01].

De nombreuses études ont été menées pour savoir quels paramètres ont le plus d'influence sur la vitesse de dessalement et la quantité de sel extrait [Char01]. Les paramètres liés au bain d'eau ont été les plus fréquemment étudiés, en particulier son fonctionnement et sa durée [Jato75, Wihr80, Koob00, Free01], mais aussi sa température [Legr93] ou le type d'eau utilisée [Wihr80, Crèv82]. D'autres études se sont intéressées aux caractéristiques des sels présents [Fass92, Fass96, Char01] ou à celles de l'objet à dessaler [MacL87].

Les résultats de ces travaux sont souvent en désaccord les uns avec les autres. Cette apparente confusion s'explique en partie par le fait que la majorité des auteurs font implicitement l'hypothèse que le mécanisme contrôlant la vitesse et l'efficacité du dessalement est la diffusion des ions dans l'eau du bain. La prise en compte des mécanismes de dissolution et de transport des sels à l'intérieur du matériau poreux permettent en réalité de résoudre bon nombre de contradictions.

La méthode des bains a l'avantage d'être relativement simple à mettre en œuvre mais elle nécessairement lente et ne peut être utilisée sans prétraitement pour des matériaux fragilisés [Brad86] ou naturellement sensibles à l'eau [Lefè96, Liég96]. Enfin, elle est réservée aux objets de taille modeste et les éléments d'architecture nécessiteront un démontage préalable [Fass96, Sied96, View96].

2.3. Méthodes utilisant la convection forcée

D'autres méthodes extraient les sels par l'imposition d'un gradient de pression ou de température qui force un transport rapide et unidirectionnel de l'eau à travers le matériau accélérant ainsi le dessalement et le rendant potentiellement plus efficace. Plusieurs variantes de mise en œuvre pratique ont été développées depuis le milieu des années 1960 sur des objets de petites dimensions [Krat63, Krat64 cités par Ball70, Wihr80]. Elles forcent toutes le flux d'eau à travers le matériau partiellement immergé par l'utilisation d'une pompe à vide [Ball70, Gall82, Gaur86].

Depuis le milieu des années 1990, ces méthodes de convection forcée ont été transposées au dessalement des maçonneries pleines en briques par Friese, Protz et leurs collaborateurs. Ces derniers ont testé plusieurs systèmes qui se différencient par la manière dont l'eau qui va forcer le transport des ions est apportée (à la surface, injectée au cœur de la maçonnerie, etc.) et dont l'eau chargée de sels est récupérée ensuite (par une boîte à vide, par des éponges en viscose, etc.) [Frie93, Frie96a&b]. Le dessalement de deux bâtiments par ces méthodes a donné des résultats remarquables, avec des efficacités supérieures à 80% et plus de 3kg.m⁻² de sel extrait après quelques semaines de traitement [Frie97, Frie98, Prot04].

Enfin, l'utilisation des micro-ondes, qui n'a jamais dépassé le stade expérimental, peut être classée comme une méthode de convection forcée [Peti81, Mind94]. Ici, c'est le gradient thermique créé par le rayonnement micro-ondes qui force le transport de l'eau et des sels contenus dans un échantillon saturé, du cœur plus chaud du matériau vers l'extérieur.

2.4. Méthodes électrophorétiques

Un autre groupe de méthodes de dessalement, les méthodes électro-phorétiques, mettent en place un champ électrique pour forcer le transport vers le milieu extérieur par électro-migration des ions présents dans un matériau poreux contaminé. Ces méthodes ont été appliquées à des objets de petite taille [Skib85, Skib86] ou à des éléments architecturaux démontés [Pale96] dans des configurations d'immersion totale. Le pH de la solution étant modifié près des électrodes, la mise en place d'une séparation physique (membranes semi-perméables) entre les électrodes et le matériau est nécessaire pour éviter la détérioration de ce dernier.

Des méthodes électrophorétiques ont également été utilisées couplées avec des compresses saturées d'eau sur des objets [Kost65, Legr93], mais aussi, de façon plus ambitieuse, in situ sur des maçonneries [Mora78, Aren93 et Hett93 cités par Verg00, Frie94, Mout96, Frie98, Otto08].

Les essais de laboratoire revendiquent souvent des taux d'extraction très élevés mais peu d'études vont au-delà du stade expérimental. Une exception remarquable est le nettoyage-dessalement réussi de la façade en briques émaillées de la chocolaterie Menier de Noisiel [Fauc96, Brom97].

2.5. Méthodes biologiques

Enfin, il existe des méthodes biologiques de dessalement qui utilisent des microorganismes pour transformer les sels présents dans les matériaux poreux en substances moins néfastes par des processus métaboliques naturels. Si un certain nombre de recherches ont été menées [Gaur88, Gaur92, Wili96, Rana96], en particulier dans le cadre du récent projet européen Biobrush (*BIORemediation for Building Restoration of the Urban Stone Heritage*), ces méthodes n'ont cependant pas encore dépassé le stade expérimental.

Annexe B

Méthodes instrumentales

1. Imagerie par résonance magnétique nucléaire

1.1. Phénomène de résonance magnétique nucléaire

L'IRM est une méthode d'analyse fondée sur le phénomène de résonance magnétique nucléaire. Ce dernier a été décrit pour la première fois en 1946 à la fois par l'équipe de Felix Bloch et par celle d'Edwards Mills Purcell de façon indépendante [Nobe64]. Ils partagèrent le prix Nobel de physique en 1952 pour cette découverte. Du fait de la capacité de cette technique à étudier la plupart des molécules organiques et surtout l'eau, l'utilisation de l'IRM s'est largement répandue dans le domaine médical à partir des années 1980. Cette technique n'a commencé à être utilisée pour étudier les matériaux de construction que plus récemment.

Le principe de l'IRM repose sur la propriété qu'ont certains noyaux, ceux dont le nombre de nucléons (protons et neutrons) est impair, de posséder un moment magnétique. C'est le cas en particulier de l'hydrogène dont le noyau est formé d'un seul proton. Cette particule chargée positivement induit en tournant sur elle-même un moment magnétique élémentaire microscopique représenté par un vecteur d'aimantation μ . La résonance magnétique nucléaire étudie les modifications de l'aimantation de noyaux magnétiques placés dans un champ magnétique fixe élevé (B_0), puis perturbés par un champ magnétique tournant (B_1), ces deux champs étant orthogonaux.

Le phénomène de résonance magnétique a été décrit à la fois en utilisant le modèle de la mécanique classique et celui de la mécanique quantique. Le modèle classique permet de comprendre le phénomène à l'échelle macroscopique et offre une approche plus intuitive. Le modèle quantique, qui décrit le phénomène à l'échelle de l'atome, est cependant indispensable pour comprendre les phénomènes de relaxation. Les deux modèles seront décrits ici succinctement dans le cas de l'atome d'hydrogène (proton) [Kast97].

1.1.1. Description selon le modèle classique

En l'absence de champ magnétique externe, les protons sont orientés de manière aléatoire et il n'y a pas d'aimantation macroscopique. Lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique externe B_0 (par convention correspondant à l'axe vertical Oz du système de référence orthonormé utilisé), ils auront tendance à s'orienter dans la direction de celui-ci. Une partie des protons s'orientent dans le sens de B_0 (parallèle), une autre dans le sens contraire (antiparallèle). Il y a en réalité un peu plus de protons orientés parallèlement à B_0 que de protons antiparallèles d'où l'apparition d'un vecteur d'aimantation macroscopique M (Figure B.1).

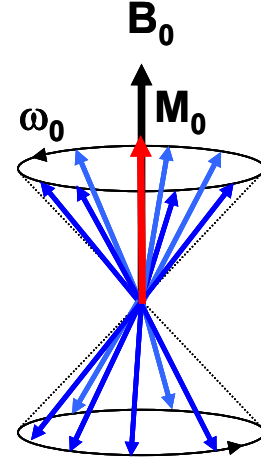


Figure B.1. Protons parallèles et antiparallèles déphasés, en précession autour du champ magnétique externe B_0 et le vecteur d'aimantation macroscopique M .

Les protons ne sont pas non plus parfaitement alignés avec le champ magnétique externe mais tournent individuellement autour de B_0 avec un angle donné (précession) à une fréquence angulaire ω_0 , dite fréquence de Larmor, ou fréquence angulaire de résonance, proportionnelle à B_0 suivant l'équation de Larmor :

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (\text{B.1})$$

où γ est le rapport gyromagnétique caractéristique de chaque noyau.

A l'équilibre, les protons sont dits déphasés, c'est-à-dire qu'il existe une dispersion de leur composante transversale élémentaire dans différentes directions. Par conséquent, le vecteur d'aimantation macroscopique M ne possède pas de composante transversale M_{xy} dans le plan xOy perpendiculaire à Oz mais uniquement une composante longitudinale M_z sur l'axe vertical Oz . Par convention, à l'équilibre, M_z a pour valeur M_0 . Le vecteur d'aimantation macroscopique est donc aligné sur B_0 .

Cet état d'équilibre peut être perturbé par un champ magnétique tournant B_1 appliqué dans le plan xOy selon Ox mais uniquement si celui-ci possède une fréquence de rotation ω_r égale à la fréquence de Larmor spécifique des protons dans le champ B_0 . Lorsque c'est le cas, les deux systèmes sont alors en résonance. ($\omega_0 = \omega_r$). Sous l'action d'un tel champ B_1 , le vecteur macroscopique M va se mettre à précesser autour de B_1 (Ox) à la fréquence angulaire $\omega_1 = \gamma B_1$ tout en continuant à précesser autour de B_0 (Oz) à la fréquence angulaire. $\omega_0 = \gamma B_0$. Il y a donc un mouvement de bascule, ou rotation, de M autour de B_1 qui a pour conséquence la diminution de la composante longitudinale M_z de l'aimantation et l'augmentation de sa composante transversale M_{xy} (Figure B.2a).

Si le champ magnétique B_1 (excitation) cesse d'être appliqué, le vecteur d'aimantation M va retourner à son état d'équilibre aligné avec B_0 tout en continuant à précesser autour de B_0 décrivant ainsi une spirale ascendante dans l'espace. Ce retour à l'équilibre se traduit par une diminution rapide de la composante transversale M_{xy} du vecteur d'aimantation et une repousse progressive de la composante longitudinale M_z qui traduisent les phénomènes de relaxation (Figure B.2b).

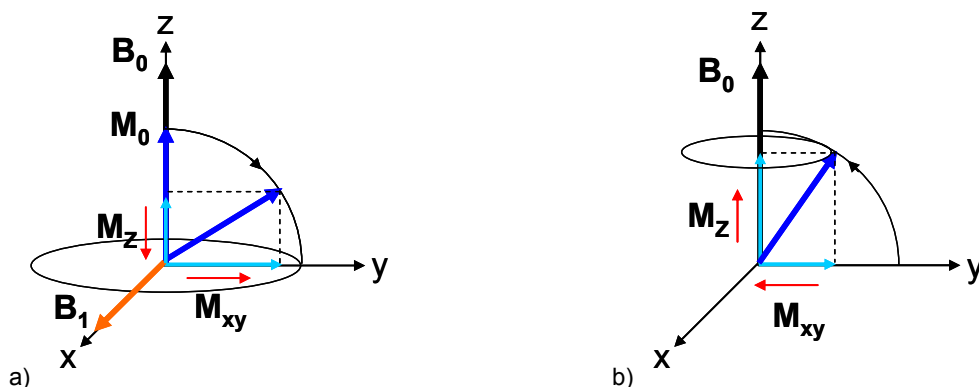


Figure B.2. (a) Sous l'effet du champ magnétique tournant B_1 , le vecteur macroscopique M bascule dans le plan xOy , (b) Une fois le champ B_1 supprimé, le vecteur d'aimantation M retourne à son état d'équilibre aligné avec B_0 entraînant la diminution rapide de sa composante transversale M_{xy} et la repousse progressive de sa composante longitudinale M_z .

Dans la pratique, le champ magnétique B_1 (ou onde radiofréquence) n'est appliqué que pendant des périodes de très courte durée (quelques microsecondes) et de telle sorte que M bascule d'un angle de 90° ou 180° (l'angle de basculement de l'aimantation est proportionnel à la durée d'application de B_1). On parle d'impulsion RF ou d'excitation. En particulier, une impulsion RF de 90° basculera le vecteur d'aimantation M entièrement dans le plan xOy . La composante longitudinale M_z devient alors nulle et la composante transversale M_{xy} est égale à M_0 , valeur de M_z à $t=0$.

1.1.2. Description selon le modèle quantique

Lorsque des protons sont soumis à un champ magnétique B_0 , leur moment cinétique ou spin (et donc également leur moment magnétique) ne peut avoir que deux orientations, parallèle ou antiparallèle à B_0 , et deux valeurs quantifiées possibles (deux niveaux d'énergie).

La projection sur l'axe Oz du moment magnétique des protons a une valeur μ_z connue, égale à

$$\mu_z = \pm \frac{1}{2} \gamma \frac{h}{2\pi} \quad (\text{B.2})$$

γ : rapport gyromagnétique

h : constante de Planck

Par convention, on dit que le proton a un spin $1/2$. Ces orientations correspondent à deux niveaux d'énergie E_1 et E_2 . Un proton de spin parallèle possède une énergie E_1 , un proton de spin antiparallèle possède une énergie $E_2 > E_1$.

$$E_1 = -\gamma \frac{h}{2\pi} \frac{B_0}{2} \quad \text{et} \quad E_2 = +\gamma \frac{h}{2\pi} \frac{B_0}{2} \quad (\text{B.3}) \text{ et } (\text{B.4})$$

La population de protons parallèles, situés sur le niveau de basse énergie E_1 (plus stable), est un peu plus importante que celle des protons antiparallèles. Ce déséquilibre est à l'origine de l'apparition d'un vecteur d'aimantation macroscopique M .

Il est possible d'induire des transitions du niveau E_1 vers le niveau E_2 et donc de modifier l'orientation de M , en fournissant par une onde électromagnétique une quantité d'énergie E exactement égale à ΔE , la différence d'énergie entre les deux niveaux.

$$\Delta E = E_1 - E_2 = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 \quad (\text{B.5})$$

Or
$$E = h\nu_r = \frac{h\omega_r}{2\pi} \quad (\text{B.6})$$

L'équivalence des énergies ($E=\Delta E$) se traduit alors par :

$$\omega_r = \gamma B_0 = \omega_0 \quad (\text{B.7})$$

Pour induire une transition entre les niveaux, l'onde électromagnétique (ou impulsion RF) doit donc avoir une fréquence ω_r égale à la fréquence de Larmor ω_0 . On retrouve donc ici la condition de résonance de la mécanique classique.

L'impulsion RF provoque deux mécanismes distincts mais simultanés. D'une part, une transition de certains protons du niveau de basse énergie E_1 vers le niveau de haute énergie E_2 . En particulier, une impulsion RF de 90° aboutit à une égalisation des protons sur les deux niveaux d'énergie et donc à la disparition de la composante longitudinale M_z du vecteur d'aimantation M . D'autre part, le changement de niveau d'énergie des protons s'accompagne de leur mise en phase les uns par rapport aux autres (on dit qu'il y a rephasage des spins) ce qui fait apparaître une composante transversale M_{xy} du vecteur d'aimantation.

Cet état étant instable, dès la fin de l'excitation le système revient à son état d'équilibre par les phénomènes inverses des précédents. D'une part, il y a une transition progressive de protons du niveau de haute énergie E_2 vers le niveau de basse énergie E_1 , donc la composante longitudinale M_z du vecteur d'aimantation repousse progressivement. D'autre part, on observe un déphasage rapide des spins, l'aimantation transversale M_{xy} décroît rapidement. Ce sont les phénomènes de relaxation, ils sont indépendants l'un de l'autre.

1.2. Phénomènes de relaxation

L'intensité du signal mesurée lors de la perturbation par l'impulsion RF et les durées de retour à l'équilibre (temps de relaxation) renseignent sur la densité de protons et sur l'environnement dans lequel ils trouvent (distance aux autres atomes, présence d'impuretés, température, etc.). L'utilisation d'un imageur permettra de distinguer des variations spatiales dans la nature même de l'échantillon. La répétition des mesures sur une certaine durée permettra de distinguer des variations temporelles (changement de concentration, de phase, de structure, etc.). La connaissance des temps de relaxation d'un échantillon donné est également nécessaire au bon réglage du spectromètre imageur.

Après une excitation par l'impulsion RF, l'aimantation longitudinale M_z repousse progressivement selon une exponentielle croissante. C'est le phénomène de relaxation longitudinale, aussi appelée relaxation T_1 . T_1 est la durée correspondant à 63% de repousse de M_z , $2T_1$ correspond à 87% de repousse, $3T_1$ à 95% ; après $4T_1$ la repousse est presque totale (98%). La constante de temps T_1 , exprimée en millisecondes, est caractéristique de l'environnement dans lequel se trouve le proton et donc du matériau.

L'intensité du champ magnétique statique B_0 modifie la fréquence de résonance et par conséquent modifie la constante T_1 qui croît généralement avec l'intensité de B_0 .

L'excitation par l'impulsion RF fait apparaître une composante transversale M_{xy} du vecteur d'aimantation M . Avec l'arrêt de l'impulsion RF, l'aimantation transversale M_{xy} décroît selon une exponentielle décroissante et s'annule rapidement. C'est le phénomène de relaxation transversale, aussi appelée relaxation T_2 . La constante de temps T_2 , exprimée en millisecondes, correspond à 63% de décroissance de M_{xy} . T_2 est beaucoup plus court que T_1 et est également caractéristique de l'environnement dans lequel se trouve le proton.

1.3. Codage spatial du signal

La résonance magnétique nucléaire (RMN) permet d'obtenir une mesure globale sur tout l'échantillon du signal émis par les protons après perturbation par l'impulsion RF. L'imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM) permet, elle, la localisation précise dans l'espace de ce même signal. L'IRM permettra par exemple d'obtenir des profils du signal, ce qui nécessite sa localisation selon une direction (Oz), ou des images, ce qui nécessite alors sa localisation dans les trois directions de l'espace.

Pour localiser précisément le signal obtenu, on fait appel à des gradients linéaires de champs magnétiques. Ces gradients, créés par des bobines de gradients, vont se superposer au champ magnétique principal B_0 qui se trouve alors augmenté de façon linéaire dans la direction où est appliqué le gradient. Seul les protons présents dans la « tranche » du champ magnétique ayant la même fréquence que celle de l'impulsion RF satisferont à la condition de résonance et donc seuls ces protons vont être perturbés par l'impulsion RF et contribuer à la formation du signal. En modifiant la fréquence de l'impulsion RF on peut donc sélectionner des tranches successives de l'échantillon et obtenir ainsi un profil du signal selon une direction.

Un codage en trois dimensions est réalisé en utilisant le même principe général que celui utilisé pour une seule dimension, mais il met en jeu trois gradients, correspondants aux trois dimensions de l'espace. Il nécessite d'abord la sélection d'un plan de coupe pour lequel on applique un premier gradient linéaire de champ appelé gradient de sélection de coupe G_{ss} , identique à celui utilisé pour obtenir un profil. Le codage dans les deux autres directions est obtenu grâce à l'application successive de deux gradients de

champ supplémentaires : le gradient de codage de phase G_ϕ (codage des lignes) et gradient de fréquence G_ω (codage des colonnes).

L'extraction de l'information en fréquence et en phase des protons est réalisée postérieurement par une transformée de Fourier dans les deux directions de fréquence (Ox) et de phase (Oy). Ceci permet alors d'associer l'intensité du signal généré par le matériel avec un voxel (unité de volume) précis de l'espace et donc de reconstruire des images en trois dimensions de la densité de protons à l'intérieur de l'échantillon. Dans un échantillon poreux, on pourra ainsi obtenir des images de la distribution spatiale de l'eau contenue dans le matériau.

Il faut noter que l'intensité du signal recueilli traduit certes, des différences en densité de protons mais également des différences en temps de relaxation qui sont liées à des différences dans l'environnement dans lequel se trouvent ces protons. Par le choix de différents paramètres, on peut favoriser l'un de ces facteurs (T_1 , T_2 , densité de proton) dans la génération du signal. Le contraste d'une image peut ainsi être amélioré en jouant sur les variations de temps de relaxation.

2. Cryomicroscopie électronique à balayage

2.1. Principe de la mesure : interactions électrons-matière

La microscopie électronique est basée sur l'existence d'interactions électrons-matière [Gold03, Paqu06a&b]. Lorsqu'un faisceau d'électrons primaires frappe un échantillon d'une certaine épaisseur, un certain nombre de particules ou de rayonnements sont émis, principalement, des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des électrons Auger et des rayons X, chacun fournissant un type d'information sur la matière dont est constituée l'échantillon (Figure B.3).

Electrons secondaires

Les électrons primaires du faisceau peuvent, par choc avec un atome de l'échantillon, provoquer son ionisation en éjectant un électron peu lié. Ces électrons éjectés ont une faible énergie (inférieure à 50eV, typiquement entre 5 et 10eV) et sont appelés électrons secondaires. A cause de leur faible énergie, seuls les électrons secondaires émis par des atomes très proches de la surface (à une profondeur inférieure à 10nm) peuvent sortir de l'échantillon et être détectés. Le nombre d'électrons secondaires ne dépend pas de la nature chimique de l'échantillon mais de l'angle d'incidence du faisceau d'électrons avec la surface l'échantillon ce qui permet d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.

Electrons rétrodiffusés

Si un électron primaire frappe le noyau d'un atome quasi-perpendiculairement, la réaction sera quasi-élastique et l'électron primaire sera « rétrodiffusé » dans une direction proche de sa direction d'origine avec

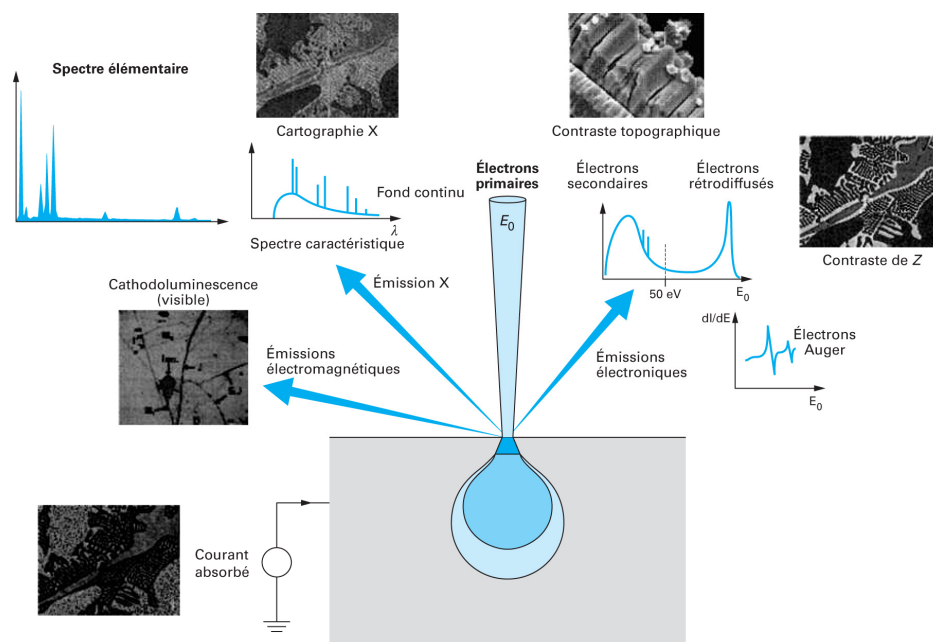


Figure B.3. Principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon [Paqu06a].

une faible perte d'énergie. Les électrons rétrodiffusés (*backscattered electrons*) émis par des atomes situés à une profondeur plus grande (de l'ordre de 0,1 à 1 μm) que les électrons secondaires peuvent être détectés. Plus le numéro atomique d'un élément est grand, plus il réémet d'électrons rétrodiffusés. Cette méthode permettra donc une analyse qualitative de l'échantillon et une estimation de son homogénéité chimique.

Electrons Auger

La production d'un électron secondaire crée une lacune électronique dans une couche inférieure de l'atome et le laisse dans un état excité. L'atome retrouve un état stable par la transition d'un électron d'une couche supérieure à une couche inférieure de moindre énergie, comblant ainsi la lacune créée par l'électron initialement éjecté. Cette transition s'accompagne de l'émission d'un photon X (fluorescence X) ou d'un électron provenant d'une couche plus externe, un électron Auger. Les électrons Auger possèdent une très faible énergie, caractéristique de l'atome qui les a émis. Seuls les électrons émis par des atomes de la surface de l'échantillon (jusqu'à une profondeur de 10 nm) peuvent être détectés. Ils permettent ainsi d'obtenir des informations sur la composition de la surface de l'échantillon. Les microscopes électroniques à balayage (MEB) équipés de détecteurs d'électrons Auger sont souvent appelés spectromètres Auger.

Rayons X

La désexcitation des atomes de l'échantillon après la production des électrons secondaires s'accompagne d'émission de rayons X qui ont une énergie caractéristique de l'élément dont ils proviennent. A la différence des électrons Auger, les rayons X permettent d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon sur une beaucoup plus grande profondeur, de l'ordre du micromètre.

2.2. Instrumentation

L'appareil utilisé pour ce travail de recherche est un microscope électronique à balayage à émission de champ (*Field Emission Scanning Electron Microscope*) Zeiss Supra 40 (Zeiss, Oberkochen, Germany). Il utilise donc comme source d'électrons une cathode à émission de champ. Ses principales caractéristiques sont données dans le tableau B.1.

Résolution	1,3nm à 15kV; 2,1nm à 1kV ; 5,0nm à 0,2kV
Magnification	12 – 900 000x
Emetteur	Type thermique à émission de champ
Voltage d'accélération	0,02 - 30kV
Courant de sonde	4pA - 10nA (40 nA en option)
Distance de travail	8,5mm
Détecteurs standards	Détecteur haute efficacité situé en amont de la lentille objectif (<i>in-lens</i>) Détecteur d'électrons secondaires Everhart-Thornley
Chambre	330mm (Ø) x 270mm (h) 2 ports pour détecteur EDS 35° TOA appareil photo CCD avec illumination infrarouge
Platine eucentrique motorisée 5 axes de l'échantillon	X = 130mm; Y = 130mm; Z = 50mm T = -3 - 70°; R = 360° (continu)
Traitement d'image	Résolution : jusqu'à 3072 x 2304 pixel Réduction du bruit : sept modes d'intégration et de moyenne

Tableau B.1. Caractéristiques principales d'un microscope électronique à balayage à émission de champ Zeiss Supra 40 (données Zeiss).

Un MEB est principalement composé d'une source, qui produit un faisceau d'électrons puis les accélère en direction de l'échantillon par l'utilisation d'un potentiel positif ; d'une colonne optoélectronique, dont la fonction est de produire un fin faisceau focalisé et monochromatique ; d'une chambre contenant la platine porte-échantillon ; de différents détecteurs qui captent et analysent les rayonnements émis par l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon ; et de dispositifs de visualisation des résultats (Figure B.4).

On s'attachera à décrire ci-dessous les caractéristiques générales des microscopes électroniques à balayage tout en traitant de manière plus approfondie les dispositifs propres à l'appareil utilisé.

Canon à électrons

Le canon à électron est la source du faisceau d'électrons que l'on veut fin, intense et stable. Les électrons sont obtenus par extraction à partir d'un matériau conducteur vers un vide où ils sont accélérés par un champ électrique. La technique de production la plus commune produit, par effet thermoélectrique, des électrons à partir d'un filament de tungstène (ou une pointe de hexaborure de lanthane) chauffé à haute température (2800K). Les électrons sont ensuite accélérés par la présence d'une anode, positive par rapport au filament (cathode), qui forme une force attractive forte pour les électrons.

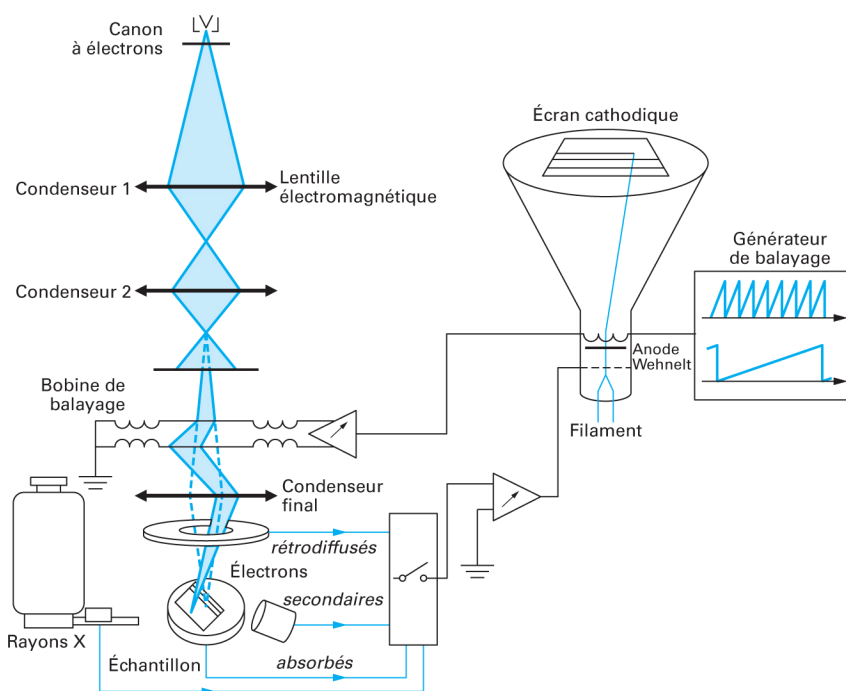


Figure B.4. Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage [Paqu06a].

La deuxième technique utilisée pour produire des électrons, dite à effet de champ, procède par extraction directe à froid. Un champ électrique très intense est appliqué entre une cathode métallique en forme de pointe très fine et l'anode. Les électrons sont alors extraits de la pointe par effet tunnel. Cette technique permet une amélioration importante de la brillance de la source et la production d'une source virtuelle beaucoup plus petite, ce qui améliore la résolution spatiale de l'appareil, au prix cependant d'une stabilité moindre.

La source Schottky utilise une technique intermédiaire entre celle d'une source thermique et celle d'une source à effet de champ. Elle est de plus en plus utilisée, comme dans le MEB Zeiss Supra 40 employé ici. C'est une source à émission de champ où l'extraction est assistée thermiquement. Une pointe en tungstène recouverte d'oxyde de zirconium est portée à haute température (typiquement de l'ordre de 1800K) par l'application d'un très fort champ électrique. Cette source permet d'améliorer la stabilité de l'émission en contrepartie d'une brillance légèrement plus faible.

Colonne optoélectronique

La colonne optoélectronique a pour fonction de produire à la surface de l'échantillon un faisceau étroit et cohérent d'électrons parallèles, focalisé sur le point désiré de l'échantillon. Le faisceau est progressivement concentré, confiné et focalisé par une série de plusieurs lentilles électromagnétiques et d'un ou de plusieurs diaphragmes en métal de faible diamètre, centrés sur l'axe optique qui éliminent les électrons trop éloignés de cet axe. On obtient ainsi typiquement sur l'échantillon un faisceau incident de diamètre réglable de 0,5 à 100nm et d'angle d'ouverture très faible, de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} rd.

La colonne contient aussi le système de déflexion du faisceau qui permet le balayage. Ce système est constitué de bobines électromagnétiques alimentées par un générateur de tension variable qui créent un champ magnétique réglable permettant de défléchir le faisceau et d'effectuer un balayage ligne par ligne, à vitesse modifiable, de la surface à analyser.

Dans un MEB classique la colonne (ainsi que la chambre de l'échantillon) doit être maintenue sous vide et cela pour plusieurs raisons. Tout d'abord, dans un environnement gazeux, le faisceau d'électrons est difficile à générer et à maintenir stable du fait de la combustion des molécules de gaz par le faisceau d'électrons ou de l'ionisation des électrons dans le faisceau qui produit des décharges aléatoires. La présence d'autres molécules gêne aussi la transmission du faisceau à travers la colonne électro-optique. Enfin, ces autres molécules, qui peuvent provenir de l'échantillon lui-même, peuvent former de nouvelles substances et se condenser sur l'échantillon, diminuant le contraste et masquant des détails de l'image.

Chambre de l'échantillon

La chambre de l'échantillon est située à la base de la colonne. Elle contient la platine porte-objet qui supporte l'échantillon et permet son déplacement dans les trois dimensions de l'espace. Dans un MEB classique, la chambre est maintenue sous vide. Les microscopes électroniques dits environnementaux (*Environmental Scanning Electron Microscope*) apparus dans les années 1980 permettent eux de travailler sous pression atmosphérique, en présence d'un environnement gazeux dans la chambre de l'échantillon. Ceci autorise par exemple l'observation d'échantillons hydratés où l'eau est maintenue en phase liquide.

En cryomicroscopie, la chambre est maintenue à basse température (-160°C environ), tout comme la platine porte-échantillon (-180°C environ), par différents circuits d'azote liquide pendant toute la durée d'analyse.

Détecteurs

Un MEB peut être équipé d'un certain nombre de détecteurs selon les types d'interactions électrons-matière que l'on veut analyser. On peut également chercher à mesurer le courant transmis par l'échantillon. Le MEB Zeiss Supra 40 utilisé ici possède trois types de détecteurs, d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X.

Détecteur d'électrons secondaires

La détection des électrons secondaires est le type d'imagerie le plus couramment réalisé. Elle permet l'observation de la morphologie de la surface de l'échantillon. Ces électrons, provenant d'une petite zone de quelques nanomètres cubes située à l'impact du faisceau, sont détectés par un détecteur scintillateur-photomultiplicateur de type Everhart-Thornley qui assure la conversion électron-photon. Le nombre d'électrons secondaires atteignant le détecteur dépend de l'angle d'incidence du faisceau d'électrons primaires avec la surface l'échantillon. Plus l'incidence est rasante, plus le volume excité est grand et donc

plus le nombre d'électrons secondaires émis sera important. Les surfaces abruptes et les bords auront donc tendance à être plus lumineux que les surfaces plates, ce qui produit un effet de contraste topographique et donc des images d'apparence tridimensionnelle.

Le MEB Zeiss Supra 40 possède à la fois un détecteur d'électrons secondaires classique, situé latéralement dans la chambre de l'échantillon, qui permet d'obtenir une information topographique optimale et un second détecteur, placé à l'intérieur de la colonne électronique, au-dessus de la lentille objectif (*in-lens detector*), qui fournit une information de plus haute résolution. Les signaux en provenance des deux détecteurs peuvent être combinés pour obtenir une qualité d'image optimale.

Détecteur d'électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés, du fait de leur énergie plus élevée, proviennent d'atomes situés dans un volume plus important de l'échantillon (10^4 - 10^6 nm^3) que les électrons secondaires. La quantité d'électrons rétrodiffusés dépend des éléments composant la matière, elle augmente avec le numéro atomique de l'atome. Un détecteur d'électrons rétrodiffusés permet donc de détecter un contraste entre des zones de numéro atomique Z moyen différent, les zones contenant des atomes plus légers (Z faible) apparaissant plus sombres. En revanche, le taux d'émission électronique dépend peu du relief, l'image apparaît donc plate.

La détection des électrons rétrodiffusés peut être faite séparément ou simultanément de celle des électrons secondaires. Un détecteur de type Everhart-Thornley latéral peut être utilisé comme détecteur d'ions rétrodiffusés, mais celui-ci est peu efficace de par sa position. Un détecteur dédié, placé au-dessus de l'échantillon, dans l'axe du faisceau d'électrons primaires, est généralement employé pour récupérer un maximum de signal. Le MEB Zeiss Supra 40 possède un détecteur d'électrons rétrodiffusés performant car le spécimen n'est pas immergé dans le champ magnétique de la lentille de focalisation.

Détecteur de rayons X

Le spectre des rayons X émis lors de la désexcitation d'un atome touché par le faisceau d'électrons est caractéristique de l'élément qui l'a produit. Un détecteur de rayons X permet donc une microanalyse élémentaire de l'échantillon en un point donné de l'image topographique. Par balayage du faisceau, il est aussi possible de dresser une cartographie chimique, avec toutefois une résolution très inférieure à l'image en électrons secondaires (de l'ordre de $3 \mu\text{m}$). Le détecteur de rayons X le plus souvent utilisé dans un MEB, qui est celui utilisé par le MEB Zeiss Supra 40, est un détecteur sélectif en énergie (EDS, *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) qui présente une vitesse d'analyse rapide. L'analyse peut également se faire par dispersion de longueur d'onde (WDS, *Wavelength Dispersive Spectroscopy*) avec une résolution spectrale nettement supérieure mais uniquement sur des surfaces planes polies.